

7-1

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03G 9/10

G03G 13/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107667.1

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1117294C

[22] 申请日 1995.6.22 [21] 申请号 95107667.1

[30] 优先权

[32] 1994.6.22 [33] JP [31] 162898/1994

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 冈户谦次 涩口刚 井田哲也

审查员 方慧聪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

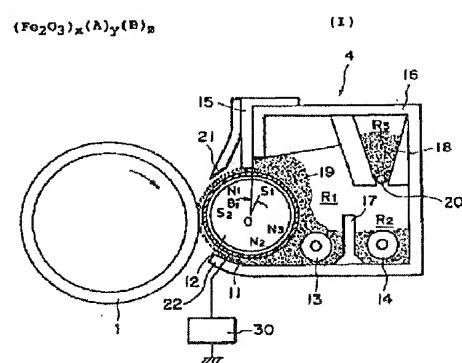
代理人 陈季壮

权利要求书 11 页 说明书 62 页 附图 3 页

[34] 发明名称 电子照相用载体，双组份型显影剂
和成像方法

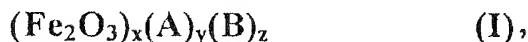
[37] 摘要

一种用于电子照相的载体由磁性载体芯颗粒和盖覆磁性载体芯颗粒的树脂涂层构成。载体芯颗粒包含一种式(I)所示的磁性铁酸盐组分；其中 A, B, 和 x, y 和 z 的定义见说明书。由此形成的包覆的载体在连续成像中显示出优异的性能。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于电子照相的载体，包括：磁性载体芯颗粒和包覆磁性载体芯颗粒的树脂涂层，其中载体芯颗粒包含一种下式（I）所示的磁性铁酸盐组分：



式中 A 表示选自 MgO, AgO 及其混合物之一；B 表示选自 Li₂O, MnO, CaO, SrO, Al₂O₃, SiO₂ 及其混合物之一；x, y 和 z 是代表重量比且符合关系式：0.2 ≤ x ≤ 0.95, 0.005 ≤ y ≤ 0.3, 0 < z ≤ 0.795，同时 x+y+z ≤ 1 的数，其中载体的电流值为 20–300μA。

2. 根据权利要求 1 的载体，其中式 (I) 中的 x, y 和 z 进一步符合下列条件：

$$x+y<1 \text{ 和 } z=1-x-y.$$

3. 根据权利要求 1 的载体，其中所说的载体芯颗粒含有按其氧化物形式计算为 0.5–30% (重量) 的 MgO。

4. 根据权利要求 2 的载体，其中所说的载体芯颗粒含有按其氧化物形式计算为 0.5–30% (重量) 的 MgO。

5. 根据权利要求 1 的载体，其中式(I)中的组分 B 选自 MnO, CaO, SiO₂, Al₂O₃ 及其混合物。

6. 根据权利要求 1 的载体，其中式(I)中的组分 B 选自 MnO, CaO, 及其混合物。

7. 根据权利要求 1 的载体，其中载体 50% 的粒径为 15 – 60μm，并且含有 1 – 20wt.% 小于 22μm 的载体颗粒，0.01 – 3wt.%

小于 $16\mu\text{m}$ 的载体颗粒, 2 – 20wt.% 至少 $62\mu\text{m}$ 的载体颗粒和至多 3wt.% 至少 $88\mu\text{m}$ 的载体颗粒。

8. 根据权利要求 2 的载体, 其中载体 50% 的粒径为 15 – $60\mu\text{m}$, 并且含有 1 – 20wt.% 小于 $22\mu\text{m}$ 的载体颗粒, 0.01 – 3wt.% 小于 $16\mu\text{m}$ 的载体颗粒, 2 – 20wt.% 至少 $62\mu\text{m}$ 的载体颗粒和至多 3wt.% 至少 $88\mu\text{m}$ 的载体颗粒。

9. 根据权利要求 1 的载体, 其中载体的比面积比 S_1/S_2 为 1.2 – 2.0, 其中 S_1 代表用透气法测得的比表面积, S_2 表示用下式 (II) 计算出的比表面积:

$$S_2 = [6/(\rho \times D_{50})] \times 10^4 \quad (\text{II}),$$

其中 ρ 表示载体的密度, D_{50} 表示载体 50% 的粒径。

10. 根据权利要求 9 的载体, 其中载体的 S_1/S_2 比为 1.3 – 1.8。

11. 根据权利要求 1 的载体, 其中载体的表观密度为 1.2 – 3.2g/cm^3 。

12. 根据权利要求 1 的载体, 其中载体的表观密度为 1.5 – 2.8g/cm^3 。

13. 根据权利要求 1 的载体, 其中载体的电流值为 $20 - 250\mu\text{A}$ 。

14. 根据权利要求 1 的载体, 其中树脂涂层包括含有下式 (III) 所示的固化剂的反应性硅氧烷树脂:



其中 R_1 表示选自各自能够带有羟基的 CH_3 , C_2H_5 和  的取代基; R_2 和 R_3 独立地表示 CH_3 和 C_2H_5 .

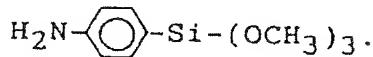
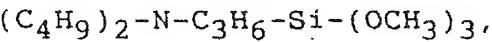
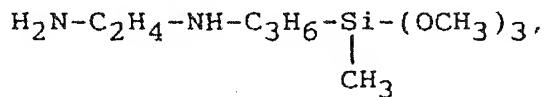
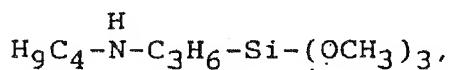
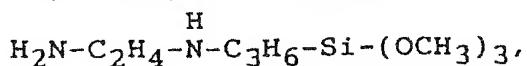
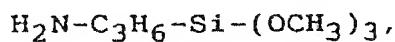
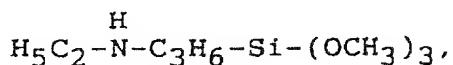
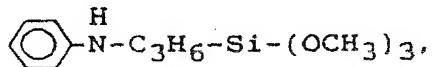
15. 根据权利要求 2 的载体，其中树脂涂层包括含有下式(III)所示的固化剂的反应性硅氧烷树脂：



其中 R_1 表示选自各自能够带有羟基的 CH_3 , C_2H_5 和  的取代基；
 R_2 和 R_3 独立地表示 CH_3 和 C_2H_5 .

16. 根据权利要求 1 的载体，其中树脂涂层包括含有氨基硅烷偶合剂的反应性硅氧烷树脂。

17. 根据权利要求 16 的载体，其中氨基硅烷偶合剂是选自下列化合物之一：



18. 根据权利要求 16 的载体，其中反应性硅氧烷树脂每 100 份（重量）硅氧烷固体物含有 0.1 – 8 份（重量）氨基硅烷偶合剂。

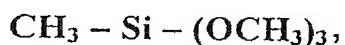
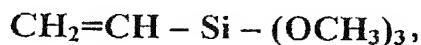
19. 根据权利要求 16 的载体，其中反应性硅氧烷树脂每 100 份（重量）硅氧烷固体物含有 0.3 – 5 份（重量）氨基硅烷偶合剂。

20. 根据权利要求 16 的载体，其中反应性硅氧烷树脂还含有下式 (IV) 所示的偶合剂：



其中 R 表示选自甲基、乙烯基、甲基丙烯酰、环氧基、氨基、巯基和这些基团的混合物的取代基；X 表示卤素或烷氧基；a 是 1 – 3 的整数。

21. 根据权利要求 20 的载体，其中偶合剂是选自下列化合物之一：



22. 根据权利要求 1 的载体，其中树脂涂层包括含有下列物质的反应性硅氧烷树脂：

下式 (III) 所示的固化剂：



其中 R₁ 表示选自各自能够带有羟基的 CH₃, C₂H₅ 和  的取代基；R₂ 和 R₃ 独立地表示 CH₃ 和 C₂H₅.

氨基硅烷偶合剂；和

下式 (IV) 所示的偶合剂：



其中 R 表示选自乙烯基、甲基丙烯酰、环氧基、氨基、巯基和这些基团的混合物的取代基；X 表示卤素或烷氧基；a 是 1 – 3 的整数。

23. 一种双组分型显影剂，包括：由调色剂颗粒构成的调色剂，和权利要求 1 的载体。

24. 根据权利要求 23 的显影剂，其中式 (I) 中的 x, y 和 z 进一步符合 $x+y<1$ 和 $z=1-x-y$ 的条件；调色剂包括调色剂颗粒和外加物；调色剂的重均粒度为 $1 - 9\mu m$ ；以及外加添加剂表面处理的无机细粒，其重均粒度为 $0.001 - 0.2\mu m$ 。

25. 根据权利要求 23 的显影剂，其中式 (I) 中的 x, y 和 z 进一步符合 $x+y<1$ 和 $z=1-x-y$ 的条件。

26. 根据权利要求 23 的显影剂，其中所说的载体芯颗粒含有按其氧化物形式计算为 0.5 – 30%（重量）的 MgO。

27. 根据权利要求 24 的显影剂，其中所说的载体芯颗粒含有按其氧化物形式计算为 0.5 – 30%（重量）的 MgO。

28. 根据权利要求 23 的显影剂，其中式 (I) 中的组分 B 选自 MnO, CaO, SiO₂, Al₂O₃ 及其混合物。

29. 根据权利要求 23 的显影剂，其中式 (I) 中的组分 B 选自 MnO, CaO, 及其混合物。

30. 根据权利要求 23 的显影剂，其中载体 50% 的粒径为 $15 - 60\mu m$ ，并且含有 1 – 20wt.% 小于 $22\mu m$ 的载体颗粒，0.01 – 3wt.% 小于 $16\mu m$ 的载体颗粒，2 – 20wt.% 至少 $62\mu m$ 的载体颗粒

和至多 3wt.% 至少 88 μm 的载体颗粒。

31. 根据权利要求 24 的显影剂，其中载体 50% 的粒径为 15 – 60 μm ，并且含有 1 – 20wt.% 小于 22 μm 的载体颗粒，0.01 – 3wt.% 小于 16 μm 的载体颗粒，2 – 20wt.% 至少 62 μm 的载体颗粒和至多 3wt.% 至少 88 μm 的载体颗粒。

32. 根据权利要求 23 的显影剂，其中载体的比面积比 S_1/S_2 为 1.2 – 2.0，其中 S_1 代表用透气法测得的比表面积， S_2 表示用下式 (II) 计算出的比表面积：

$$S_2 = [6/(\rho \times D_{50})] \times 10^4 \quad (\text{II}),$$

其中 ρ 表示载体的密度， D_{50} 表示载体 50% 的粒径。

33. 根据权利要求 32 的显影剂，其中载体的 S_1/S_2 比为 1.3 – 1.8。

34. 根据权利要求 23 的显影剂，其中载体的表观密度为 1.2 – 3.2g/cm³。

35. 根据权利要求 23 的显影剂，其中载体的表观密度为 1.5 – 2.8g/cm³。

36. 根据权利要求 23 的显影剂，其中载体的电流值为 20 – 250 μA 。

37. 根据权利要求 23 的显影剂，其中树脂涂层包括含有下列物质的反应性硅氧烷树脂：

下式 (III) 所示的固化剂：



其中 R_1 表示选自各自能够带有羟基的 CH_3 , C_2H_5 和  的取代基;
 R_2 和 R_3 独立地表示 CH_3 和 C_2H_5 .

38. 根据权利要求 24 的显影剂，其中树脂涂层包括含有下列物质的反应性硅氧烷树脂：

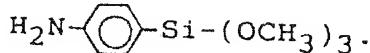
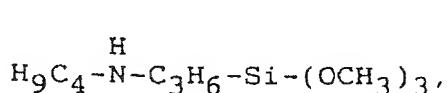
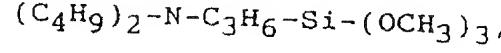
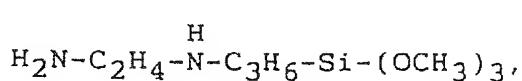
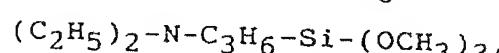
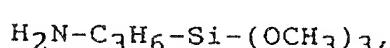
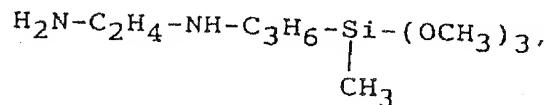
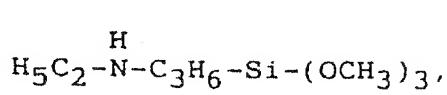
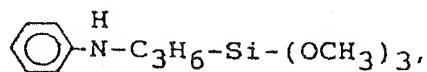
下式 (III) 所示的固化剂：



其中 R_1 表示选自各自能够带有羟基的 CH_3 , C_2H_5 和  的取代基;
 R_2 和 R_3 独立地表示 CH_3 和 C_2H_5 .

39. 根据权利要求 23 的显影剂，其中树脂涂层包括含有氨基硅烷偶联剂的反应性硅氧烷树脂。

40. 根据权利要求 39 的显影剂，其中氨基硅烷偶合剂是选自下列化合物之一：



41. 根据权利要求 39 的显影剂, 其中反应性硅氧烷树脂每 100 份 (重量) 硅氧烷固体物含有 0.1 - 8 份 (重量) 氨基硅烷偶合剂。

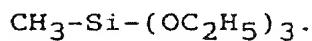
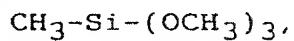
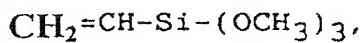
42. 根据权利要求 39 的显影剂, 其中反应性硅氧烷树脂每 100 份 (重量) 硅氧烷固体物含有 0.3 - 5 份 (重量) 氨基硅烷偶合剂。

43. 根据权利要求 39 的显影剂, 其中反应性硅氧烷树脂还含有下式 (IV) 所示的偶合剂:



其中 R 表示选自甲基、乙烯基、甲基丙烯酰、环氧基、氨基、巯基和这些基团的混合物的取代基; X 表示卤素或烷氧基; a 是 1 - 3 的整数。

44. 根据权利要求 43 的显影剂, 其中偶合剂是选自下列化合物之一:



45. 根据权利要求 23 的显影剂, 其中树脂涂层包括含有下列物质的反应性硅氧烷树脂:

下式 (III) 所示的固化剂:



其中 R₁ 表示选自各自能够带有羟基的 CH₃, C₂H₅ 和  的取代基;
R₂ 和 R₃ 独立地表示 CH₃ 和 C₂H₅;
氨基硅烷偶合剂; 和

下式 (IV) 所示的偶合剂：



其中 R 表示选自乙烯基、甲基丙烯酰、环氧基、氨基、巯基和这些基团的混合物的取代基；X 表示卤素或烷氧基；a 是 1 – 3 的整数。

46. 根据权利要求 23 的显影剂，其中调色剂的重均粒度为 1 – 9 μm .

47. 根据权利要求 23 的显影剂，其中调色剂包括调色剂颗粒，和由疏水性无机细粒构成的外部添加剂。

48. 根据权利要求 47 的显影剂，其中疏水性无机细粒包括选自氧化铝细粒、二氧化钛细粒和二氧化硅细粒的至少一种。

49. 根据权利要求 47 的显影剂，其中疏水性无机细粒具有 20 – 80% 的疏水性。

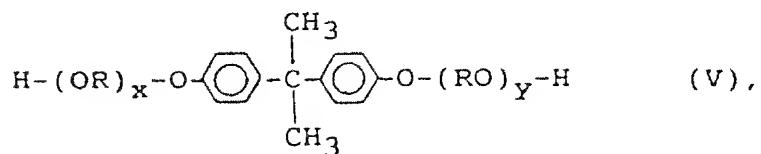
50. 根据权利要求 47 的显影剂，其中疏水性无机细粒的重均粒度为 0.001 – 0.2 μm .

51. 根据权利要求 47 的显影剂，其中疏水性无机细粒在 400 nm 波长下的光透射比为至少 40%。

52. 根据权利要求 23 的显影剂，其中调色剂颗粒包括粘合剂树脂和着色剂，粘合剂树脂包括聚酯树脂。

53. 根据权利要求 52 的显影剂，其中聚酯树脂包括醚化双酚与具有至少两个官能团的多元羧酸的缩合共聚物。

54. 根据权利要求 53 的显影剂，其中醚化双酚包括下式 (V) 所示的化合物：



其中 R 表示亚乙基或亚丙基，x 和 y 独立地为至少 1 的正整数，条件是 x+y 的平均值在 2 - 10 的范围内。

55. 根据权利要求 52 的显影剂，其中粘合剂树脂的酸值为 1 - 20mg KOH/g。

56. 根据权利要求 53 的显影剂，其中所说的多元羧酸包括 0.1 - 20% (摩尔) 的具有至少三个官能团的多元羧酸。

57. 根据权利要求 52 的显影剂，其中调色剂颗粒的玻璃化温度 (Tg) 为 45 - 47°C。

58. 根据权利要求 52 的显影剂，其中调色剂颗粒具有可在 80 - 120°C 范围内提供 10^5 泊的表观粘度的温度 (Tm)。

59. 一种成象方法，包括：

在显影剂携带元件上循环输送包括调色剂和载体的双组分型显影剂，和

用双组分型显影剂中的调色剂使保持在静电影像载带元件上的静电潜像在显影区显影，其中调色剂包含调色剂颗粒和权利要求 1 的载体。

60. 根据权利要求 59 的方法，其中在将显影偏压连续施加到显影剂载带元件上的条件下，用双组分型显影剂中的调色剂使静电潜像显影，显影偏压分别包括将调色剂从影像载带元件引向显影剂载带元件的第一电压，将调色剂从显影剂携带元件引向影像载带元件的第二电压和介于第一和第二电压之间的第三电压。

61. 根据权利要求 60 的方法，其中调整施加第一电压和第二电压的时间 (T1) 使之短于施加第三电压的时间 (T2)。

62. 根据权利要求 59 的方法，其中所说的静电潜像载体元件包括光敏层和包覆光敏层的保护层；保护层含有含氟树脂颗粒。

63. 根据权利要求 59 的方法，其中所说的保护层的十点平均表面粗糙度 (Rz) 为 0.01 – 1.5 μm 。

64. 根据权利要求 59 的方法，其中双组分型显影剂包括根据权利要求 24 – 57 中任一项的显影剂。

电子照相用载体, 双组份型

显影剂和成像方法

本发明涉及一种构成双组份型显影剂的载体，该显影剂用来在电子照相或静电打印中使电或磁潜像显影，一种含该载体的双组份型显影剂，特别是一种能构成具有显著改进的耐久性，提供高质量图像能力和环境性能的双组份型显影剂的载体，这类双组份型显影剂，和使用该组份型显影剂的成像方法。

构成双组分型显影剂的载体通常可粗分为导电载体和绝缘载体。

导电载体通常包括氧化的或未氧化的铁粉末。含铁粉末载体的双组分型显影剂的问题是调色剂的摩擦荷电率容易不稳定且由该显影剂形成的可见图像容易模糊。另外，随着显影剂的连续使用，粘着到铁粉末载体颗粒表面上的调色剂颗粒（所谓废调色剂的粘着或调色剂熔融粘着）增加了载体颗粒的电阻率，因而偏压电流下降和摩擦电荷不稳定。因此，所得调色剂图像容易有较低的图像密度和模糊增加。因此当含铁粉末载体的显影剂用电子照相复印机连续复印时，在复印了不多张后显影剂就劣化，因而必须在短时间内更换显影剂，这就导致了高的操作费用。

绝缘载体通常包括均匀涂有绝缘树脂的铁磁材料如铁、镍或铁

酸盐的芯料。使用这种类型载体的双组份型显影剂优点在于粘着到载体表面上的调色剂颗粒远小于导电载体的情形，显影剂有优异的耐久性和很长使用寿命，因而这类显影剂特别适合用于高速电子照相复印机中。

这类绝缘载体应满足几个要求，特别重要的一些是合适的电荷传递能力，耐冲击性、耐磨损性，芯和涂层材料间良好的粘合力和均匀的电荷分布。

考虑到上述各种要求，至今所用的绝缘载体仍有一些改进的余地且不能完全令人满意。例如，涂有丙烯酸类树脂的载体公开在日本公开专利申请(JP-A)47-13954 和 JP-A60-208765 中。具体地说，JP-A60-208767 是指涂层树脂的分子量并教导适当地不断地控制分子量将提供一个有稳定荷电率的涂覆后的载体。在芯料上涂覆树脂受设备条件和环境条件特别是湿度影响很大，即使严格控制这些条件，也难以完全令人满意地用树脂稳定地涂覆芯料以提供足够的荷电率和耐久性。

另一方面，人们建议使用低表面能量的涂料树脂如聚硅氧烷树脂以防止所谓“废调色剂”如调色剂熔融粘着的累积并提供改进的耐久性。

聚硅氧烷树脂表面能量低，表面张力小且斥水性好。另一方面，聚硅氧烷粘合性低，因而其上形成的涂层在使用期间容易剥落。

为解决上述问题，有以下建议：使用树脂改性的聚硅氧烷树脂(JP-A55-127569)，另一种树脂与事先含在聚硅氧烷树脂中的乙烯基硅烷的反应(JP-A56-32149)，使用三烷氧基硅烷和乙基纤维素(美国专利 3,840,464)，和使用有机聚硅氧烷三元共聚物和聚亚

苯基树脂的混合物(美国专利3,849,127),然而这些建议涉及为形成涂层膜需要300℃或更高的温度,聚硅氧烷树脂与另一种树脂相彼此溶性差难以提供一个均匀的涂层,这样不能呈现出所希望的性能等问题。

也有人提出,在比较低的硬化温度下形成涂层膜(JP-A55-127569),但所得的涂层膜易表现出不足的粘合性和不足的韧性,因而易被磨损。因此,当涂覆后的载体在高速复印机的显影设备中进行长时间强烈搅拌时,聚硅氧烷树脂涂层由于与显影设备内壁或感光元件表面的紧密接触而容易磨损或破裂而剥落掉。因而,摩擦起电方式从调色剂和聚硅氧烷树脂间转到调色剂和载体芯之间,使调色剂的摩擦电荷改变,从而图像质量变差。

另外,在近年来,市场上日益需求能提供高分辨率和高质量图像的复印机,为实现高质量彩色图像,试图使用小粒径调色剂。但小粒径调色剂意味着单位重量大的表面积,从而使调色剂电荷量增大,这样容易造成图像密度较低和连续成像性能差。

为将带静电潜像元件上的静电潜像显影,将调色剂颗粒与较大的载体颗粒混合以提供用于电子照相的双组份型显影剂。调色剂和载体组成的选择应使调色剂充电成规定的极性,例如通过两者之间摩擦起电与带潜像元件上的电荷相反。此外,由于摩擦起电的结果,载体使调色剂静电吸附到其表面并在显影设备中作为显影剂一起传输以将调色剂提供给带静电潜像元件上的潜像。

但当这样的双组份型显影剂用于电子照相复印设备进行连续大量复印时,在最初阶段可形成清晰和质量良好的图像,但在复印几万张后,图像有明显的模糊,明显的边缘效应和差的层次特性和清晰

度。

在使用彩色调色剂的彩色复印中，连续的层次特性是影响图像质量的重要因素，在大量复印后，选择性提高图像周边部分的边缘效应的出现明显损害了图像的层次特性。此外边缘效应在真实的图像附近能产生一个假的反差，这样损害了复制性，包括在彩色复印中的颜色复印性。

此外，在单色复印中图像面积占 10% 或更低且主要为线条图像如字母，文件和报告，与单色复印图像相比，彩色复印图像占图像面积至少 20%，通常包括有层次的实心图像如照片，目录，地图和绘画。

当使用这类大图像面积的原件进行连续复印时，在最初阶段可获得有高图像密度的复印件，填充到双组份型显影剂中的调色剂不能保持逐渐消耗，这样容易造成密度下降，填充后的调色剂和载体的混合物处于不足的充电状态引起模糊和在显影套筒上调色剂浓度（即显影剂中调色剂含量）的局部升高或下降，导致划伤图像或不均匀的图像密度。当调色剂粒径更小时，这种趋势更甚。

这些显影不充分和模糊的出现等问题可能由于在双组份显影剂中太低的调色剂含量（即调色剂浓度）或缓慢增加了双组份型显影剂中填充后的调色剂和载体间的摩擦充电，导致了有不足控制电荷的调色剂参与显影。

彩色显影剂需要在连续复制有大图像面积的原件时能连续提供良好的图像质量的能力，这是其必不可少的性能。通常，为对付复制有大图像面积和原件所遇到的问题，以及由此引起的大的调色剂消耗速率，在许多情况下对显影设备进行了改进而不是对显影剂本身

进行改进。例如，增加显影套筒的圆周速度或直径以增加静电潜像和显影套筒间的接触机会。

上述措施能增加显影能力但同时产生一些麻烦，如由于调色剂从显影设备上的扩散而沾污装置和由于显影设备的过载而缩短装置的寿命。在某些情况下，需将大量的显影剂装在显影设备中以使显影剂有足够的显影能力，但这是不希望的，一方面因为这样做也会导致整个装置重量的增加，由于装置尺寸的增大增加了生产成本，另一方面如上所述会导致显影设备的过载。

由于上述原因，为提供高的图像质量，长期以来对调色剂和载体的改造进行了检验并作了报道。

至今，为提供改进的图像质量，人们已经建议了几种显影剂。例如，JP-A51-3244 建议了一种非磁性调色剂，它具有控制的粒径分布以改进图像质量。该调色剂主要包括粒径为 8—12 μm 的颗粒，因而是比较粗糙的。按照我们的研究，这样粒径的调色剂很难对潜像进行致密的“覆盖”。此外，调色剂有相当宽的粒径分布，包括粒径至多为 5 μm 的占颗粒总数至多 30% 的颗粒和粒径至少 20 μm 的占颗粒总数至多 5% 的颗粒。为使用有相当宽的粒径分布的比较粗糙的调色剂形成清晰的图像，必须将调色剂叠放成较大的厚度以填充调色剂颗粒间的缝隙并提供明显增加的图像密度。因此，增加调色剂的消耗量以提供规定的图像。

JP-A54-72054 建议了一种有较窄粒径分布的非磁性调色剂。但该调色剂包括 8.5—11.0 μm 的中等粒径颗粒，因而留下了为提供高分辨率而改进的余地。

JP-A58-129437 建议了平均粒径为 6—10 μm 和最可几粒径

为 5—8 μm 的调色剂。但该调色剂含至多为 5 μm 的占总颗粒数至多 15% 的颗粒, 这样提供的图像可能鲜明度不够。

按照我们的研究发现, 至多为 5 μm 的调色剂颗粒的作用主要是清晰地重现潜像的图像且致密地覆盖整个潜像。具体地说, 如果静电潜像在感光元件上, 由于电力线密度不同, 潜像的轮廓(边缘)显示出比内部更大的电场强度, 因而图像的清晰度或鲜明度是由调色剂颗粒在轮廓处聚积的量来决定的。按照我们的研究发现在解决有关图像鲜明度的问题时, 大量的 5 μm 或更小的颗粒是有效的。

因此, 我们建议了一种含至多为 5 μm 的调色剂颗粒, 占总颗粒数 15—40% 的调色剂 (JP-A2-222966)。这样明显地改进了图像质量, 但仍需进一步改进图像的质量。

JP-A2-877 建议了一种含有至多为 5 μm 的调色剂颗粒, 占总颗粒数为 15—60% 的调色剂。实际上该调色剂已提供了稳定的图像质量和图像密度。但也发现仅改进调色剂难以稳定地提供质量不变的图像, 因为调色剂粒径分布在下列情况下会变化, 例如连续复制需要消耗大量调色剂的原件如照相图像时。

另一方面, 某些粒径及其分布在 JP-A51-3238, JP-A58-144839 和 JP-A61-204646 中公开。其中, JP-A51-3238 一般性地提及粒径分布, 但未提及与显影性能和显影剂在显影设备中的传输性, 密切相关的磁性。用于实施例中的所有载体都含约 80wt. % 或更大的大于 250 目且平均粒径至少为 60 μm 的颗粒。

JP-A58-144839 简单地提及载体的平均粒径, 但未提及影响载体吸附到感光元件上的细粉末的量或影响最终图像清晰度的粗粉末的量。另外, 由于彩色复印的特性, 该载体粒径分布也没有考虑。

JP-A61-204646 公开了复印设备和适当的显影剂的组合作为一个必要特性但未涉及载体的粒径分布和磁性。另外,它也没明确指出为什么该显影剂对复印设备是有效的。

JP-A49-70630 描述了含有比重大于铁酸盐且有高饱和磁化强度的铁粉末的载体的磁力,目前铁粉末载体常被使用但容易造成复印设备重量的增加和过大的驱动扭矩。此外它的性能也容易随环境条件的改变而改变。

JP-A58-23032 公开了多孔铁酸盐载体,它容易引起边缘效应且连续成像性能差,因而不适合用作彩色成像载体。

含 MgO 的铁酸盐载体被公开在例如 JP-A59-111159,JP-A58-123551 和 JP-A55-65406 中。但是,这些铁酸盐载体的粒径分布不受特别控制。这些铁酸盐载体与 1—9 μm 的调色剂组合将不会提供一个有令人满意的充电稳定性和连续成像特性的双组份型显影剂。

JP-A2-33159 指出可含 MgO 但没有公开与控制粒径分布结合时包含 MgO 对改善其表面改进效果以提供改进树脂涂层的耐久性方面的内容。

至今,能少量连续复制有大的图像面积且有特别适合彩色复印性能如在连续复制后仍无边缘效应的显影剂仍是需要的。对显影剂和载体进行了研究,但大多数建议用于单色复印,少数也适合彩色复制。另外,仍需要提供具有下列性能的载体,能连续复制图像面积 20% 或更高的几乎为实心的图像,无边缘效应,且在一张纸上有均匀的图像密度。

JP-A2-281280 提供了一种具有改进显影性能的载体,其特

征在于通过控制细粉末和粗粉末量的比例以使粒径分布变窄。

如上所述，市场上对满足高分辨率和高图像质量的复印机的需求日益增长，为此，也尝试了用较小粒径的调色剂完成高质量彩色成像。较少粒径的调色剂单位重量表面积较大且能有较大的荷电性，这容易使得图像密度降低且在连续成像特性方面变差。

为防止图像密度的降低和连续成像特性变差并提高显影性能，人们尝试使有更小粒径的载体。但这类载体不具有应付随着环境条件和连续成像条件的变化而引起调色剂荷电率的变化的足够的质量。因此，使用这类载体很难实现高图像密度，高图像质量，良好的防模糊特性及良好的防载体粘着特性。

本发明总的是提供一种解决了上述问题的双组分型显影剂及其载体。

本发明更具体的是提供一种双组份型显影剂及其载体，它们即使在连续复制有大的图像面积的彩色原件时也不会降低图像密度和形成劣化的图像。

本发明的第二个目的是提供能提供清晰而不模糊且在连续成像时性能极佳的双组份型显影剂及其载体。

本发明第三个目的是提供能在调色剂和载体间快速摩擦充电的双组份型显影剂及其载体。

本发明第四个目的是提供在摩擦充电操作中很少受环境条件变化影响的双组份型显影剂及其载体。

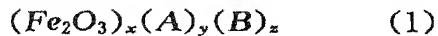
本发明第五个目的是提供在显影设备中有良好传输性能的双组份型显影剂及其载体。

本发明第六个目的是提供使用上述双组份型显影剂的成像方

法。

按照本发明，提供一种电子照相用载体，它包括磁性载体芯颗粒和涂布磁性载体芯颗粒的树脂涂层，其中

载体芯颗粒包括一种下式(I)表示的磁性铁酸盐组份：



其中 A 选自 MgO , AgO 及其混合物；B 选自 Li_2O , MnO , CaO , SrO , Al_2O_3 , SiO_2 及其混合物； x , y , z 为代表重量比且满足下列关系的数：
 $0.2 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.795$, 和 $x+y+z \leq 1$ 。

按照本发明第二个方面，提供一种双组份型显影剂，包括含调色剂颗粒的调色剂及上述载体。

按照本发明第三个方面，提供一种成像方法，包括：

循环输送上述双组份显影剂，它包括一种调色剂和在载带显影剂元件上的载体，和

在显影区用在双组份显影剂中的调色剂将载带静电影像元件上的静电潜像显影。

本发明的这些和其它目的、特征和优点在结合附图考虑了本发明优选的实施方案后将更清楚。

图 1 示意性地说明了成像设备，它适合实施本发明成像方法的实施方案。

图 2—5 是分别用于后面的实施例 1, 13, 14 和 16 的交变电场示意图。

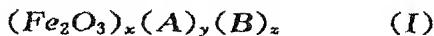
图 6 是对适合用于本发明成像方法的实施方案中的带静电像元件的部分说明。

图 7 是对适合实施本发明成像方法另一个实施方案的成像设备

的示意说明。

作为为解决上面问题我们研究的结果，发现使用一种包括磁性载体芯颗粒和包覆磁性载体芯颗粒的树脂涂层的载体是有效的，其中

磁性芯颗粒包括下式(I)所表示的磁性铁酸盐组分：



其中 A 选自 MgO , AgO 及其混合物；B 选自 Li_2O , MnO , CaO , SrO , Al_2O_3 , SiO_2 及其混合物； x , y , z 代表比且满足下列关系： $0.2 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.795$, 和 $x+y+z \leq 1$ 。

在式(I)中，进一步优选 x , y 和 z 满足： $x+y < 1$ 和 $z = 1-x-y$ ，以提供有中等表面粗糙度，适当的湿含量，对树脂的粘合性和韧性的载体芯颗粒。但有可能铁酸盐组份含优选至多 3wt. % 以氢氧化物、氧化物、硫化物或脂肪酸化合物形式存在的另一种金属元素以满足各种目的，例如控制表面晶体粒径，防止在煅烧期间聚结和控制粒径分布。因此在式(I)中 $x+y+z < 1$ 意味着铁酸盐组份含有优选至多 3wt. % 的这类另一种任选的组份。这种情况的具体例子见后面的实施例 4。

在上式(I)中，如果 x 小于 0.2，载体会有较低的磁性，这会导致载体的扩散并损坏光敏元件的表面。当 x 大于 0.95，芯容易有低的电阻率。如果 y 小于 0.005，很难获得适当的电阻率和磁性。如果 y 大于 0.3，很难形成有均匀表面的球形载体芯颗粒。如果 z 为 0，即不含 B 组份，很难提供一种尖的粒径分布，这将会产生过细的颗粒，从而易于损坏感光元件表面，且由于在煅烧期间严重聚结难以生产载体。如果 z 大于 0.795，芯有较低的磁性，这将会引起载体的离散。

在上式(I)中,进一步优选 x, y 和 z 满足下列条件:

$$0.4 \leq x \leq 0.9, 0.01 \leq y \leq 0.25, 0.001 \leq z \leq 0.2.$$

其中作为 B 组份 Li_2O , MnO , CaO , Al_2O_3 和 SiO_2 , 优选使用 MnO , CaO , SiO_2 和 Al_2O_3 , 因为它们在施用高电压下电阻率几乎不降低, 特别是 MnO 和 CaO , 因为它们与补充的调色剂有很好的可溶性。

包括上述式(I)表示的铁酸盐组份的载体芯颗粒涂有一层树脂, 该树脂层优选包括含特殊固化剂的反应性树脂。

至今人们已建议使用改性聚硅氧烷树脂以提高与载体芯颗粒的粘合性。改性可用醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂, 聚酸树脂, 酚树脂, 密胺树脂或聚氨酯树脂进行。但这类改性的聚硅氧烷树脂容易提高表面能量且易引起调色剂粘着, 因而在所得的显影剂连续成像特性方面不能完全令人满意。

也有人建议使用各种添加剂以增加粘合性同时保持低的表面能量(JP-A2-33159)。

这些添加剂与聚硅氧烷树脂反应或自身反应以提供粘合性和韧性。由 JP-A2-33159 公开的改性聚硅氧烷树脂实际上提供了一种改进了耐久性的涂层树脂, 但当它在载体芯颗粒上形成一个薄涂层时与载体芯颗粒没有足够令人满意的粘合力。因而仍需进一步改进。

作为我们研究的结果, 发现如果含有在 25°C 的水中溶解度为 0.5—10mg/100ml, 优选 0.5—2mg/100ml 的金属氧化物的磁性载体芯颗粒涂有一种反应性聚硅氧烷树脂, 优选一种含下式(Ⅲ)所示的固化剂, 优选氨基硅烷偶合剂的树脂, 经载体芯颗粒中所含湿份与聚硅氧烷中残余的反应性基团间的适度反应, 可以提供一种长寿

命的有高性能包括良好的粘合性和荷电率的载体。

JP-A2-33159 也公开了含有下式(Ⅲ)所示的固化剂的聚硅氧烷树脂，但上述方法与本方法的不同在于有特定溶解度的金属氧化物容易以特定的量留在磁性载体芯颗粒中并与这类反应性聚硅氧烷树脂反应。因而可提供一种提高了载体芯颗粒和树脂涂层之间强度的载体。

适合用于本发明中的磁性载体芯颗粒可包括在 25°C 的水中溶解度为 0.62mg/100ml 的 MgO 或溶解度为 1.74mg/100ml 的 Ag₂O。考虑到电阻率的稳定性，表面均匀性，球形化难易程度和铁酸盐颗粒的适当湿含量，进一步优选使用含 0.5—30wt. % 的 MgO (以氧化物计) 的铁酸盐颗粒。

按照本发明包涂后的载体也可用比表面特性和粒径分布来表征。

更具体地说，作为我们研究的结果，提供高图像质量包括高图像密度，良好的高光复制性和良好的细线复制性的双组份型显影剂能用有特定粒径分布和表面性能的载体来实现。

按照本发明的载体(具体地说，其芯颗粒)可表征为均匀的小粒径载体，它有小的平均粒径和控制量的细和粗粉末和一定的表面均匀度。因此，当芯颗粒用低自由能的树脂包覆时，所得涂布后的载体保持良好的调色剂传输性能且具有快速摩擦充电特性。

载体可优选有 50% 的 15—60μm，优选 20—45μm 的粒径(基于体积的平均粒径，即累积粒径分数(从最小可测量粒径)达 50%(体积)的粒径)和含 1—20wt. %，较好 2—15wt. %，更优选 4—12wt. % 小于 22μm 的载体颗粒，包括 0.01—3wt. %，优选 0.01—

2wt. %, 更优选 0.01—1wt. % 小于 16μm 的载体颗粒。

如果细粉末(小于 22μm)的含量超过上述上限, 载体芯颗粒不能稳定地用树脂涂布, 所得载体容易引起载体吸附并阻止调色剂平滑充电。如果小于 22μm 的载体颗粒小于 1wt. %, 只能形成稀少的磁性刷, 提供了缓慢的调色剂初始充电率, 这样引起调色剂扩散和模糊。

62μm 或更大的载体颗粒与所得的图像的清晰度密切相关且可优选含 2—20wt. %。大于 20wt. % 时, 载体的调色剂增加从而降低了图像的分辨率和最亮部分的可重现性。低于 20% 时, 所得双组份型显影剂的流动性下降, 导致显影剂在显影设备中局部化, 因而很难形成稳定的图像。

按照本发明的载体可优选具有比面积比 S_1/S_2 为 1.2—2.0, 优选 1.3—1.8, 更优选 1.4—1.7, 其中 S_1 代表用空气渗透法(下面详述)测量的比表面积, S_2 表示由下式(Ⅱ)计算的比表面积。

$$S_2 = [6/\rho \times D_{50}] \times 10^4$$

其中 ρ 和 D_{50} 分别表示样品载体的密度和 50% 粒径。

如果比率 S_1/S_2 低于 1.2, 那么该载体表面变得光滑, 这意味着树脂涂层在该载体芯粒上的粘合性较低, 导致调色剂分散, 模糊或成像不规则。如果比率 S_1/S_2 超过 2.0, 则该载体表面变得过于不平, 因此在该载体芯粒上倾向于形成不均匀的树脂涂层。结果, 充电不均匀, 因此易于导致模糊, 调色剂分散及载体附着。

为了提高本发明的效果, 载体表观密度可优选为 1.2—3.2g/cm³, 更优选 1.5—2.8g/cm³。如果表观密度低于上述范围, 则载体附着易于发生。如果表观密度高于上述范围, 则所得双组分型显影

剂循环性变差，易于发生调色剂分散及成像质量下降。

为了提高本发明的效果，载体电流值(按下面描述方法测量)可优选为20—300μA，更优选30—250μA，更优选40—200μA。

如果电流值低于20μA，则在载体表面可能不会有效地进行电荷迁移，引起载体对调色剂供电能力较低，因此易于造成图像模糊并使调色剂离散。如果电流值大于300μA，则载体易于附着到光敏元件上且偏电压容易泄漏电，因此易于导致影像缺陷。

含在显影剂套管中的磁辊影响载体的磁效能，反过来，载体的磁效能极大地影响显影效能及双组份型显色剂的传输能力。

在本发明成像方法和一个实施方案中，当磁辊固定时，旋转其中含有磁辊的显影套管(载显影剂元件)，因此循环输送包括磁性载体和绝缘彩色调色剂的双组分型显影剂，以将固定在静电载像元件上的静电潜像显影。在此例中，优选条件可以包括(1)5磁极磁辊，包括一个排斥磁极，(2)在显影区内磁通量为50—120高斯，和(3)载体的饱和磁化强度为20—70Am²/kg，以便在彩色成像中提供极好的图像均匀性和层次重制性。

如果载体饱和磁化强度超过70Am²/kg(在使用的3000奥斯特的磁场下)，则由载体和在显影套管上与在光敏元件上的静电潜像相对的调色剂构成的电刷或耳状物变成紧密堆积，因此给出较低的色级再生能力和半调色。如果载体饱和磁化强度低于20Am²/kg，则将调色剂和载体很好地固定在显色套管上变难，因此易于引起载体附着和调色剂离散。

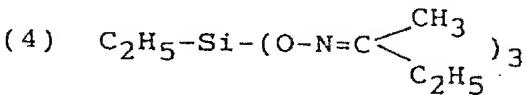
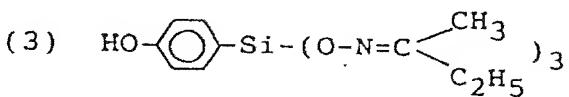
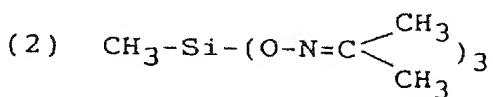
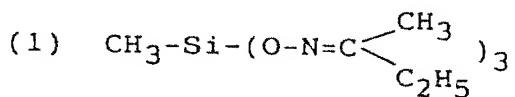
含在活性粒料中的适当固化剂可以是下式(Ⅲ)表示的肟—型固化剂：

$$R_1-Si-(O-N=C\begin{array}{c} R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{array})_3 \quad (III),$$

其中 R_1 表示选自每个能带有取代基的 CH_3 , C_2H_5 和 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ 的取代基; R_2 和 R_3 独立表示每个可带有取代基的 CH_3 和 C_2H_5 。从适度控制硅氧烷树脂中残留活性基, 贮存稳定性和廉价的角度来看, 这类肟型硅烷偶合剂是适当的。

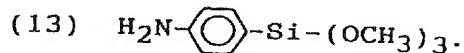
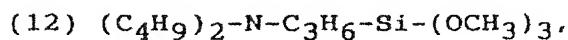
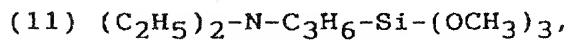
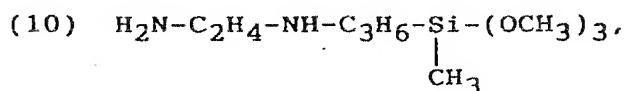
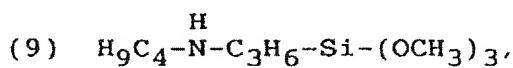
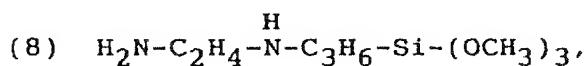
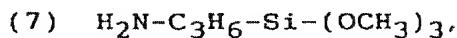
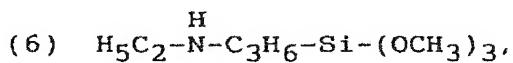
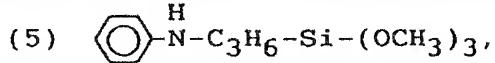
作为高反应性偶合剂, 已知乙酸型(乙酰氧基硅烷)和丙酮型(丙酰氧基硅烷)。然而, 通过使用这些偶合剂, 设定使载体芯粒与硅氧烷树脂之间稳定反应而剩下一些活性基团的反应条件多少有些难, 所以从生产稳定性角度来看, 这些偶合剂不宜使用。

固化剂的优选实例可包括下式(1)–(4)表示的那些:

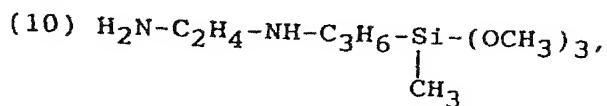
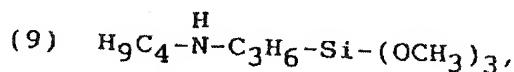
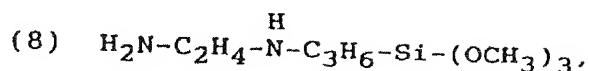
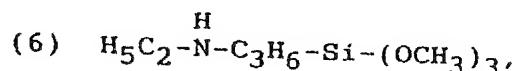
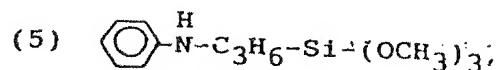


每 100 重量份硅氧烷树脂(固体物质), 上述固化剂可优选加入 0.1—10 重量份, 更优选 0.5—5 重量份。若低于 0.1 重量份, 则不能得到足够的交联作用。若高于 10 重量份, 则由于反应不充分或除去残基不充分而可能保留其残基, 因此很可能损伤充电特性和机械强度。

适当地含在活性硅氧烷树脂中的另一类固化剂可以是氨基硅烷偶合剂，其实例包括下式(5)一(13)表示的那些：

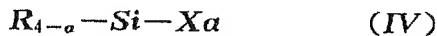


这些氨基硅烷偶合剂可以单独或两种或多种结合使用（或与上述肟型偶合剂结合）。在上面偶合剂中，从相互溶解性，反应性和稳定性来看，下面表示的包括键合了一个氢原子的氮原子（即亚氨基）的氨基硅烷偶合剂是特别合适的。

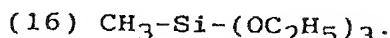
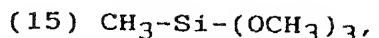
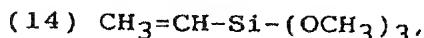


每 100 重量份硅氧烷树脂(固体物质), 可优选加入 0.1—8 重量份, 更优选 0.3—5 重量份的这些氨基硅烷偶合剂。若低于 0.1 重量份, 则不能得到足够的加入效果。若超过 8 重量份, 不能实现充分反应, 因此很可能降低涂层强度。

另外可用于本发明的另一类偶合剂可包括下式(IV)表示的那些:



其中 R 表示选自乙烯基, 甲基丙烯酰基, 环氧基, 氨基, 疏基和这些基团衍生物的取代基; X 表示卤素或烷氧基; a 是 1—3 的整数。这些偶合剂可与上述肟类硅烷偶合剂或氨基硅烷偶合剂结合使用, 这类偶合剂和实例可以包括下式(14)—(16)表示的那些:



可按照不同方法用树脂包覆磁性载体芯粒，包括其中树脂涂料组合物溶于适当溶剂，载体芯粒浸入所得溶液并从中吸收，随后除去溶剂，干燥及高温烘烤的方法；其中载体芯粒在流化系统中流化，树脂涂料组合物的溶液喷涂到其上，随后干燥，及在高温烘烤的方法和其中载体芯粒简单地与树脂涂料组合物的粉末或水乳液混合的方法。

在一优选方法中，通过向含至少 5wt. %，优选至少 20wt. % 极性溶剂如酮或醇的溶剂中加入 0.1—5 重量份，优选 0.3—3 重量份水形成的混合溶剂可以使用，以便将树脂涂料如活性硅氧烷树脂紧密地附到载体芯粒上。如果水少于 0.1 重量份，则活性硅氧烷树脂的水解未充分完成，所以难于在载体芯粒表面上形成薄且均匀的涂膜。若超过 5 重量份，则反应控制变难，因此提供相当低的涂层强度。

在本发明中，为制备双组份型显影剂，载体和调色剂以某种混合比混合，其中优选显影剂中调色剂浓度为 1—12wt. %，更优选 2—9wt. %，以便得到总体的结果。如果调色剂浓度低于 1wt. %，则所得影像密度低。若超过 12wt. %，很可能出现图像模糊及在设备中调色剂离散，因此缩短显影剂寿命。

调色剂与载体混合以提供本发明双组份型显影剂的第一优选方式可以包括调色剂颗粒和优选具有重均粒径为 0.001—0.2 μm 的表面处理的无机细粒的外加添加剂。调色剂重均粒径可为 1—9 μm 。（附带地说，包括调色剂颗粒和外加添加剂的调色剂可进行粒径测量。然而，进行的是重均粒径测量。然而，由于外加添加剂粒径通常低于调色剂粒径测量下限，所以调色剂的重均粒径一般来说受调色剂颗粒控制）。

作为外加添加剂的无机细粉末例如可以包括氧化铝，氧化钛或二氧化硅。其中，可以优选使用氧化铝或氧化钛细粒以进一步稳定调色剂荷电率。

为了降低调色剂荷电率对环境条件如温度和湿度的依赖以及为了防止其从调色剂颗粒表面上分离，使无机细粉末疏水化(即给予疏水性)是更为优选的。疏水化剂的实例可包括偶合剂如硅烷偶合剂，钛偶合剂和铝偶合剂；和油类如聚硅氧烷油，含氟油类及各种改性油。在上述疏水化剂中，从调色剂荷电率稳定性和赋予流动性效果的观点来看，偶合剂是尤其优选的。

因此，从调色剂荷电率稳定性和赋予流动性作用的观点来看，尤其优先用于本发明的外加添加剂可以包括用偶合剂表面处理而水解的氧化铝和氧化钛细粒。

疏水化无机细粉末的疏水度优选为 20—80%，更优选 40—80%。如果疏水度低于 20%，则当调色剂长期放置在高湿度环境中时荷电率倾向于显著下降，所以在设备中可能要求荷电率促进机制，因此使设备复杂化。若疏水性超过 80%，则无机细粉末本身的充电控制变难，因此在低湿度环境中引起调色剂超负荷充电(即过多的调色剂电荷)。

从赋予流动性效果和防止从调色剂表面分离的观点来看，疏水化无机细粉末的重均粒径优选为 0.001—0.2 μm ，更优选 0.005—0.15 μm 。

若重均粒径低于 0.001 μm ，则无机细粉末倾向于在调色剂颗粒表面嵌入，因此由于调色剂变化而严重降低连续成像特性。若超过 0.2 μm ，则不能得到改善的调色剂流动性，因此倾向于导致调色剂不

均匀荷电,从而导致调色剂离散和图像模糊。

于 400nm 的波长下疏水化无机细粉末可优选显示至少 40% 的透光率(按后面将述的方法测量)。

无机细粉末,即使具有小的初级粒径,当它实际含在调色剂中的未必以初级粒子形式存在,而可以二级粒子的形式存在。因此,即使初级粒径足够小,如果它具有大的有效粒径作为二级粒子行为结果,那么无机细粉末可提供较低透光率。另一方面,在 400nm 可见光区在下限波长具有较高透光率的无机细粉末表现出较小的二级粒径,因此提供了极好的流动性—赋予能力和彩色调色剂投影清晰度。 400nm 波长为紫外和可见光区的界限。而且,已知粒径等于或小于目标光波长的粒子基本上透过目标光,所以波长较长的光显示出较大透光率,且作为参比光具有较低值。这是 400nm 波长光用作参比光的原因。

用于本发明的调色剂可优选具有 $1-9\mu\text{m}$,更优选 $2-8\mu\text{m}$ 的重均粒径,以提供高度影像质量和高度连续成像效能的良好谐和。

如果重均粒径低于 $1\mu\text{m}$,则降低与载体的混合性,引起缺陷如调色剂离散及图像模糊。若超过 $9\mu\text{m}$,则由于传输时离散或微点复制性降低,妨碍高质量影像的实现。

用于本发明的调色剂可含有着色剂,着色剂可以是已知的染料和/或颜料,其实例包括:酞菁蓝,阴丹士林蓝,孔雀蓝,永久红,色淀红,若丹明色淀,汉撒黄,永久黄,和联苯胺黄。每 100 重量份粘合剂树脂,着色剂可加入 12 重量份或更低,更优选 0.5—9 重量份,以便对 OHP 的透光率提供好的光敏性。

本发明所用调色剂可在不改变调色剂特性范围内含有添加剂。

这类添加剂的实例可包括：润滑剂如聚四氟乙烯，硬脂酸锌，或聚偏氟乙烯；固色剂如低分子量聚乙烯或低分子量聚丙烯；和有机树脂粒子。

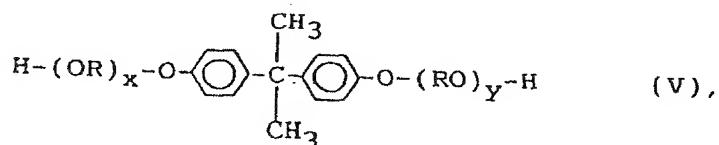
调色剂可通过不同方法生产，包括其中以热捏合设备如热辊机，捏合机或挤压机熔融捏合原料组份，捏合和冷却的产物机械粉碎并筛分的方法；其中调色剂材料如着色剂分散在粘合剂树脂溶液中然后喷干所得的分散液的方法；和其中规定材料如着色剂分散在能提供构成粘合剂树脂的聚合物的可聚合单体中以提供可聚合混合物，所得可聚合混合物分散在要聚合的悬浮液或乳液中的方法。

组成调色剂的粘合剂可包括不同树脂，其实例可包括：聚苯乙烯，苯乙烯共聚物如苯乙烯—丁二烯共聚物，苯乙烯—丙烯酸类共聚物；聚乙烯，乙烯共聚物如乙烯—乙酸乙烯酯共聚物；和乙烯—乙烯醇共聚物，酚醛树脂，环氧树脂，邻苯二甲酸烯丙酯树脂，聚酰胺树脂，聚酯树脂和马来酸树脂。

可以使用通过任何生产方法生产的这些树脂的任一种。

本发明最适合用于从高负电荷电率的聚酯树脂得到的调色剂。聚酯树脂具有极好的固色性，适合于调色剂，但另一方面，由于强大的负电荷电率，它倾向于过量充电。然而，当与本发明载体结合时，减轻了这种问题。

尤其优选使用通过缩合共聚合包括下式表示的双酚衍生物或其取代衍生物的二元醇组份和包括带二个或多个羧基的羧酸或其酸酐如富马酸，马来酸，马来酸酐，邻苯二甲酸，对苯二酸，偏苯三酸和1,2,4,5—苯四酸的羧酸组份而形成的聚酯树脂：



其中 R 表示亚乙基或亚丙基, x 和 y 独立为至少为 1 的正整数, 条件是 $x+y$ 的平均值在 2—10 范围内。由于准确的熔融特性, 这类聚酯树脂是优选的。

因此, 用于本发明的调色剂第二优选模式可为重均粒径为 1— $9\mu m$, 包括含粘合剂树脂的调合剂粒子, 其中粘合剂树脂包括聚酯树脂, 且酸值为 1—20mg KOH/g, 优选 2—18mg KOH/g, 更优选 3—15mg KOH/g。

更详细地说, 如果酸值为 1—20mg KOH/g 的上述调色剂与包括涂在树脂涂层的上述特定铁酸盐组分的本发明载体结合使用, 则充电稳定性改善, 充电加快, 因此提供了长期排除模糊和调色剂离散的双组分型显影剂, 即使当使用高影像面积比的原件时亦如此。

如果酸值低于 1mg KOH/g, 则初充电速度降低, 因此易于引起更严重的图像模糊。另一方面, 如果酸值超过 20mg KOH/g, 则在高湿度环境中荷电率倾向于降低, 因此导致图像模糊及调色剂离散。

为了提供酸值在 1—20mg KOH/g 范围内的调色剂, 提供粘合剂的酯组分可优选含 0.1—20mol. %, 更优选 0.1—10mol. % 的带至少 3 个官能基的多元羧酸。更优选的是: 包括聚酯树脂作为粘合剂树脂的调色剂可优选具有玻璃化温度(T_g)在 45—70°C 范围, 以及表观粘度为 10^5 沸的温度(T_m)在 80—120°C 范围内。聚酯树脂的优选一类是上述从式(V)表示的双酚形成的聚酯树脂。

聚酯树脂可以与另一树脂以混合物形式使用, 树脂的实例可包括用于本发明调色剂的第一优选模式中列出的那些。

如果需要,调色剂粒子可与外加添加剂混合,添加剂实例包括用于本发明调色剂的第一优选模式中列出的那些。

现在描述本发明使用上述双组份型显影剂的成像方法的实施方案。

在本发明成像方法中,包括调色剂和载体的双组分显影剂在载显影剂元件上循环传输,在显影区,固定在静电载像元件上的静电潜像被载于载显影剂元件之上的双组分型显影剂中的调色剂显影。

在本发明成像方法中,在显影区应用显影偏压条件下实现显影是优选的。

现在描述尤其优选的显影偏压。更详细地说,在本发明中,优选应用包括一系列电压的显影偏压,包括从载像元件向载显影剂元件引导调色剂的第一电压,从载显色剂元件向载像元件引导调色剂的第二电压和介于第一和第二电压之间的第三电压,更优选的是:使用第一电压和第二电压的时间(T_1)比使用第三电压的时间(T_2)短,以便使调色剂在载像元件上重排来实现潜像的忠实显影。

更详细地说,在规定时间内施加第一电压(即从载像元件向载显影剂元件引导调色剂形成电场的电压)和第二电压(即从载显影剂元件向载像元件引导调色剂形成电场的电压)至少一个循环(每个一次),然后第三电压(在载像元件上的像部分从载显影剂元件向载像元件引导调色剂及从载像元件向载显影剂元件引导调色剂建立电场的电压),因此用双组份型显影剂内调色剂在载像元件上将潜像显影。在此例中,最好设置使用于第三电压的时间(T_2)比用于第一和第二电压和时间(T_1)长。

可简单地通过顺序应用交变电场(应用第一和第二电压)和切断

交变电场(应用第三电压)来进行上述第一到第三电压的应用。该顺序可定期重复。

第一到第三电压的应用对防止载体附着是有效的。其机理至今还未完全阐明,但可解释如下。

按照应用常用的连续正弦波形成交替的矩形波形,为达到影像高质量和高密度,当电场加强时,调色剂和载体一起在载像元件和载显象剂元件之间往复移动,因此载像元件与载体强烈摩擦,引起载体附着。当细粉末载体更多时,这种倾向是显著的。

另一方面,当应用上述特定交变电场时,调色剂和载体引起往复移动,在交变电场的一次循环内它未完成载显色剂元件和载像元件之间的往复。结果,在此后应用第三电压过程中,如果载像元件的表面电位与显色像流的 DC 分量(第三电压)之间的电位差 V_{cont} 满足 $V_{cont} < 0$,则 V_{cont} 作用是将载体从载显影剂元件向载像元件引导,但在此例中引起载体附着的载体移动可通过适当控制载体的磁性和在显影区由磁辊施加的磁通量来防止。另一方面,若 $V_{cont} > 0$,则 V_{cont} 和磁场力都起到将载体推向载显色剂元件的作用。结果,可有效地防止载体附着(到载像元件上)。

现在参考图 6 描述适合用于本发明成像方法实施方案中的静电载像元件的优选形式。

参考图 6,载静电潜像元件 1 包括光敏层 43 和放在导电载体 41 上的保护层 44。至少保护层 44 含有含氟树脂颗粒以减小载像元件 1 的表面摩擦阻力。可以优选机械研磨保护层 44 以提供根据 JIS B061 测量的为 0.01—1.5 μm 的 10 点均表面粗糙度(此后简单地称为“平均表面粗糙度”)。

如果平均表面粗糙度在上述范围内, 清洁刮板 50 与载像元件 1 之间的摩擦足够小, 即使重复使用, 因此没有出现影像缺陷。而且, 可得到极好的高光复制性。

为有效降低载像元件 1 的表面摩擦系数而加的含氟树脂颗粒含量可以为保护层 44 总重量的 5—40wt. %, 优选 10—40wt. %。保护层厚度优选为 0.05—8.0 μm , 更优选 0.1—6.0 μm 。

如果光敏层 43 也含有含氟树脂颗粒, 那么由于光敏层 43 比保护层 44 厚, 该颗粒含量可减少。更详细地说, 光敏层中含量可优选至多 10wt. %, 更优选至多 7wt. %。

即使光敏层中含氟树脂颗粒含量减小, 如果光敏层 43 的总厚度大且尤其是当光载体主要在光敏层 43 的支撑体一侧产生时, 由于光散射可能发生影像敏感性和均匀性的显著下降。光敏层 43 的厚度太小可引起敏感性降低并由于光敏层 43 的电容量增加引起荷电率下降。另外, 即使这类粒子不含在光敏层中时, 极大的光敏层厚度也是不理想的。这是因为含放在光敏层 43 上的颗粒的保护层 44 作为光散射层起作用。尤其是, 当光载体在光敏层的支撑体一侧产生时, 如果光载体产生部位远离光散射层, 即光敏层较厚, 光散射影响增大, 散射后增加了光径长度。

因此, 光敏层 43 和保护层 44 的总厚度可优选为 10—35 μm , 更优选 15—30 μm 。在光敏层 43 中的细粒含量较少是优选的。因此, 在光敏层 43 和保护层 44 中细粒的平均含量可优选为至多占这些层总重量的 17.5wt. %。

用于载像的含氟树脂颗粒可包括一种或多种选自下面的物质: 聚四氟乙烯, 聚氟三氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 聚二氟二氯乙烯, 四氟乙

烯—全氟烷基乙烯基醚共聚物，四氟乙烯，四氟乙烯—六氟丙烯共聚物，四氟乙烯—乙烯共聚物和四氟乙烯—六氟丙烯—全氟烷基乙烯基醚共聚物。可使用市售的含氟树脂粒子。含氟树脂分子量可为 $0.3 \times 10^4 - 5 \times 10^6$ 。粒径可为 $0.01 - 10 \mu\text{m}$, 优选 $0.05 - 2.0 \mu\text{m}$ 。

光敏层43可含有有机光导物质，包括电荷产生物质和电荷迁移物质。

电荷产生物质的实例可包括酞菁颜料，多环醌颜料，三偶氮基颜料，二偶氮基颜料，偶氮颜料，茈颜料，靛蓝颜料，喹吖啶酮颜料，甘菊蓝盐颜料(*azulenium pigments*)，角鲨烯翁染料，硫代吡啶染料，呫咤染料，醌亚胺染料，三苯基甲烷染料，苯乙烯基染料，硒，硒—碲合金，无定形硅，和硫化镉。

电荷迁移物质的实例可包括：茋化合物，N—烷基咔唑化合物，腙化合物，N，N—二烷基苯胺化合物，二苯基胺化合物，三苯基胺化合物，三苯基甲烷化合物，吡唑啉化合物，苯乙烯基化合物，茋化合物，多硝基化合物，多氟基化合物，通过固定这些化合物在聚合物上形成的侧聚合物。

在很多情况下，含氟树脂颗粒，电荷产生物质，和电荷迁移物质分散或含在各自的成膜粘合剂树脂中。粘合剂树脂的实例可包括：聚酯，聚氨酯，聚丙烯酸酯，聚乙烯，聚苯乙烯，聚丁二烯，聚碳酸酯，聚酰胺，聚丙烯，聚亚酰胺，酚醛树脂，丙烯酸类树脂，硅氧烷树脂，环氧树脂，脲树脂，烯丙基树脂，醇酸树脂，聚酰胺—亚酰胺，尼龙，聚砜，聚烯丙基醚，聚缩醛和丁醛树脂。

导电支撑体可包括金属如铁，铜，金，银，铝，锌，钛，铅，镍，锡，锑和锢；这些金属的合金；或这些金属的氧化物；碳，和导电聚合物。

该支撑体可具有鼓形管或柱，带或片形。导电材料可以原样模塑、用涂料涂覆、气相沉积或通过浸蚀或等离子处理进行加工。涂层可以在上述金属或合金的载体，纸或塑料上形成。

光敏层 43 可包括单层或多层结构。多层结构可以包括至少一个电荷产生层 43a 或电荷迁移层 43b。它们 (图 6 所示) 可以靠近导电支撑体。根据这些中之一是否采用，改变充电极性和调色剂电荷极性。电荷产生层 43a 厚度优选为 0.001—6 μm ，更优选 0.01—2 μm 。该电荷产生物质可包括 10—100wt. %，优选 50—100wt. % 的某种电荷产生物质。导电层 43b 厚度可以等于上述光敏层厚度减去电荷产生层厚度。电荷迁移层可以优选含 20—80wt. %，更优选 30—70wt. % 的导电物质。

可以在导电支撑体 41 和光敏层 43 之间放内涂层 42。内涂层 42 可以起电荷注入控制作用或作为粘着层。内涂层 42 主要包括粘合剂树脂，但还可含金属或合金，或它们的氧化物，盐或表面活性剂。粘合剂树脂可包括选自光敏层 43 树脂的树脂。内涂层厚度可为 0.05—7 μm ，优选 0.1—2 μm 。

保护层可放在上述光敏层上且可优选至少包括含高浓度氟原子的树脂颗粒和粘合剂树脂。

载像元件可通过包括气相沉积和/或涂层的不同方法来生产。通过涂层，可以各种厚度形成膜组合物。涂层方法的实例可以包括用棒涂器或刀涂器的方法，浸涂，喷涂，流涂，静电涂，辊涂，磨细喷嘴涂和粉末涂。

提供保护层的涂层组合物可通过把含氟树脂颗粒分散在粘合剂和溶剂的混合物中而形成的。可通过使用球磨机，超声分散器，涂料

摇动器，紫恶魔机或沙磨机进行分散。可以采用分散导电粉末和包括作为生电荷产生物质作为颜料的颜料的类似分散方法。

现在参考图1说明适用于实施本发明成像方法一个实施方案的成像设备。

参考图1，成像设备包括作为载静电像元件的光敏鼓1和显影装置4，后者又包括显影容器16。显影容器16内分隔壁分成显影室(第一室)R₁和搅拌室(第二室)R₂，R₂上方形成了调色剂贮存室R₃。在显影室R₁和搅拌室R₂中，贮存显影剂19，且在调色剂贮存室R₃中装有补充调色剂(非磁性调色剂)18。调色剂贮存室R₃配有补充孔20，通过该孔滴加补充调色剂18并以相当于消耗的量供给。

在显影室内，装有螺旋输送机13，并旋转，沿显影剂套筒11的纵向传送显影室R₁中的显影剂19。类似地，在搅拌室R₂中，设置螺旋输送机14并旋转，以平行于显影套筒纵向的方向传送通过补充孔20滴加的调色剂。

显影剂19是包括非磁性调色剂和磁性载体的双组份型显影剂。在邻接光敏鼓1设置的显影容器16具有一开口，通过此口伸出显影套筒11，以与光敏鼓1形成一间隙。显影套筒11包括一种非磁性材料并配有加偏压装置30。

作为磁场产生装置的磁辊12设置在显影套筒11内并配有5个磁极，包括显影磁极S₂，设置在S₁下游的磁极N₂，以及用于传送显影剂19的磁极N₃、S₁和N₁在内。磁铁12设置在显影套筒11内，以便显影磁极S₂与光敏鼓1相对。显影磁极S₂在显影套筒11和光敏鼓1之间的显影区附近形成了磁场，且磁场形成了磁刷。

调节刮板15设置在显影套筒11的上方，以调节显影套筒11

上的显影剂 19 的层厚。调节刮板 15 包括一种非磁性材料,如铝或 SUS316,并设置成与显影套筒 11 间隔 300—1000 μm 、优选 400—900 μm 。如果间隙低于 300 μm ,则磁性载体很可能填塞该间隙,造成形成的显影层不规则,进而不能形成良好的显影所需的显影剂涂层,由此导致显影图像密度薄和高度不规则。为了防止因在显影剂内不需要的颗粒可能的杂混造成的不规则涂层(或所谓的刮板堵塞),优选的间隙至少为 400 μm 。如果间隙高于 1000 μm ,则提高了往显影套筒 11 上供给的显影剂的量,由此不能提供经特殊调节的显影剂层厚,导致许多磁性载体粘到光敏鼓 1 上。由显影剂的非磁性刮板 15 的循环和调节变得不充分,从而提供的调色剂具有不足的摩擦起电荷并造成影像模糊。

角 θ_1 可以被调节在 -5° — $+35^\circ$ 、优选 0 — 25° 。如果 $\theta_1 < -5^\circ$,则由作用在显影剂上的磁力、影像力和附聚力形成的显影剂薄层很可能稀疏和不规则。如果 $\theta_1 > 35^\circ$,则显影剂涂覆量增大,很难获得规定的显影剂涂覆量。

即使套筒 11 以前头方向旋转,但由于因重力束缚和套筒移动施加的传送力之间的平衡造成的磁性载体颗粒层远离套筒表面,磁性载体颗粒层的移动逐渐变慢。一些可能受到重力的作用。

因此,经适当选择磁极 N_1 和 N_2 的位置以及磁性载体颗粒的流动性和磁性,接近套筒的磁性载体颗粒优先朝磁极 N_1 传递,形成移动层。按照磁性载体颗粒的移动,伴随显影套筒的旋转,显影剂被送到用显影剂显影的显影区。为防止调节剂离散,还设置了防止上游调色剂离散的元件 21 和防止下游调色剂离散的元件 22。

图 7 示出了可用于本发明成像法的成像设备、特别是显影设备

的另一实施方案。

参考图7。显影装置包括具有显影室145的显影剂容器102，其中具有特殊表面形状的非磁性显影套筒(显影剂载带元件)121与以箭头 α 方向旋转的静电潜像载带元件101相对设置。在显影套筒121中，作为磁场产生装置的磁辊102固定地设置并以箭头 b 的方向由几乎在最高位置设置的磁极 S_1 开始，顺序装有磁极 S_1, N_1, S_2, N_2 和 N_3 。

显影室145装有包括非磁性调色剂140和磁性载体143的混合物的双组分型显影剂141。

显影剂141引入配有分隔壁148的搅拌室142，分隔壁148具有一上开孔端，与显影剂容器102中显影室145一端壁148的一个开孔(未示出)沟通。非磁性调色剂140由调色剂室147补充到搅拌室142中，显影剂141输送到搅拌室142的另一端，同时借助于第一显影剂搅拌和输送装置150混合。输送到搅拌室142另一端的显影剂141通过分隔壁148的另一开孔(未示出)送到显影室145，并通过在显影室145中的第二显影剂搅拌和输送装置151和设置在显影室145上部并以输送装置151的输送方向反向输送显影剂的第三显影剂搅拌和输送装置152进行搅拌和输送，从而将显影剂提供给显影套筒121。

提供给显影套筒121的显影剂141在由磁辊122施加并载于显影套筒121上的磁力作用下受到磁力约束。在设置在几乎面对显影套筒21最高部位的显影剂调节刮板123的调节下，显影剂141形成薄层，并以箭头 b 的方向与显影套筒21的旋转一起输送到面对静电潜像载带元件101的显影区110，在此，显影剂用于将潜像载带元件

101 上的静电潜像显影。显影未消耗掉的显影剂 141 随显影套筒 121 的旋转回收到显影剂容器 102 中。为了防止调色剂离散, 还设置了防止上游调色剂离散元件 103 和防止下游调色剂离散元件 104。

在显影剂容器 102 中, 磁力约束在显影套筒 121 上的残余显影剂通过相同极性的磁极 N_2 和 N_3 之间的斥力磁场的作用, 从显影套筒 121 上剥离掉。为了防止在显影剂 141 抵抗沿磁极 N_2 产生的磁力线形成耳状物(ears)时调色剂的离散, 将弹性密封元件 131 牢固设置在显影剂容器 102 的下部, 以便其一端接触显影剂 141。

本发明人还研究了在彩色成像法中的成像密度、高光复制性和细线复制性。结果发现, 在施加上述特定的交变电场的包括显影步骤在内的成像法中使用一种具有以下介绍的特定粒径分布的调色剂时, 可以实现有关以上项目的优良性能。

调色剂最好包括调色剂颗粒和一种外加的添加剂, 且调色剂颗粒的重均粒径为 $3-7\mu m$, 包括高于 40% 至多 $5.04\mu m$ 的颗粒数, 10-70% 至多 $4\mu m$ 的颗粒数, 2-20%(体积)至少 $8\mu m$ 的颗粒和 0-6%(体积)至少 $10.08\mu m$ 颗粒。

具有上述粒径分布的调色剂可忠实地将光敏元件上形成的潜像显影, 可显示出包括数字像在内的微细点图像的优良复制性, 而且可提供在高光部位的层次性和分辨率方面优良的图像。此外, 甚至当复印或打印件连续成像时仍获得高质量图像, 而且可以比传统的非磁性调色剂更小的调色剂消耗复制高密度图像。因此, 从复印机或打印机的经济性和尺寸降低性的角度考虑, 这种调色剂是有利的。

不过, 即使是具有潜在优良的图像复制性的调色剂, 在施加常规连续正弦波或交流方波型的条件下, 也不能显示其优良的性能, 因为

对具有小显影(电压)对比度的潜像如高光图像未施加足够的电场,对此,在施加这样的连续交变电场的条件下,大比例的调色剂不能到达图像载带元件。换言之,在这种加偏压的条件下,调色剂的主要部分仅产生振动移动,不能到达图像载带元件。

但是,如果施加上述脉冲交变显影电场的话,可以获得无粗度的良好的高光图像。在此情况下,通过施加交变电场的一次循环,调色剂类似地产生振动移动,不能到达图像载带元件。不过,在施加第三电压(即,交变电场的未施加时期)的过程中,表面电势和显影偏压的DC分量之间的电势差 V_{cont} 满足 $V_{cont} < 0$ 的情况下, V_{cont} 起着将调色剂引向显影剂载带元件的作用,以使调色剂定位在显影剂载带元件一侧上,相反若 $V_{cont} > 0$, V_{cont} 的作用是根据图像载带元件上潜像电势差的不同将调色剂引向载元件,以使调色剂以相当于潜像电势的量定位在图像载带元件一侧上。进一步施加交变电场,已到达图像载带元件一侧的调色剂振荡后集中在潜像部位。结果,均匀复制出点形,提供了无不规则的图像。

出于上述原因,如果在施加脉冲交变偏压电场下对潜像显影,即使在高光潜像中也能排除缺少点图像的问题。此外,由于调色剂在图像载带元件上重复振荡,调色剂集中在潜像部分,忠实地复制各个点。再有,尽管使用双组分型显影剂,磁刷对图像载带元件的接触也受到抑制,从而提供均匀的半色调图像。

表征本发明的各参数是基于以下方式测得的数值。

(1)载体的磁性

设备用市售磁化检测仪("Model BHU-60", Riken Sokutei K.K.出售)。称重约1.0g样品,填充在直径7mm且高10mm的小盒

中，并将小盒固定在设备中。然后，小盒中的样品被提供逐渐提高到最大值3,000奥的磁场。之后，逐渐降低磁场。在记录纸上绘制过程中的B—H磁滞曲线。从磁滞曲线得到样品的饱和磁化强度、残余磁化强度和矫顽力。

(2)载体的粒径分布

所用的设备是微轨迹粒径分析仪(“SRA—型”,Nikkiso K. K.出售),测定范围设定在0.7—125 μm 。由所得基于体积的粒径分布,得到50%粒径(D_{50})。

(3)载体的电流值

称重800g载体样品,在环境中(室温:22—25°C,湿度:50—54%)暴露至少15分钟。与装有磁辊并配有耳状调节刮板的导电圆筒相对设置反电极,并留有1mm间隙。载体磁连在套筒和反电极之间。使套筒中的磁辊旋转,以便静置在套筒上带有耳状物的载体的磁刷接触反电极。之后,在套筒和反电极之间加500V DC电压,以测定1M·ohm和10k·ohm串联电阻器各端之间的电压降。从该值计算电流值。

(4)调色剂粒径(重均粒径)

可通过Coulter计数器(如,“Model TA-II”或“Coulter Multisizer” Coulter Electronics Inc. 出售)测定调色剂的平均粒径和粒径分布。这里,本发明人使用了Coulter Multisizer,它连接于用于提供基于数目的分布和基于体积的分布的转换接口(Nikkaki K. K. 出售)和个人计算机PC9801(NEC K. K. 出售)。

为进行测定,使用试剂纯氯化钠制备1% NaCl水溶液作为电解液。往100—150ml电解液中作为分散剂加入0.1—5ml表面活

性剂、优选烷基苯磺酸盐，并往里加入2—20mg样品。利用超声分散仪，将样品于电解液中的所得分散体进行约1—3分钟的分散处理，使用上述具有100微米孔径的Coulter Multisizer进行粒径分布测定，以得到粒径 $2\mu m$ 或以上的颗粒的基于数目的分布和基于体积的分布。由这些分布可以得到体均粒径(D_v ，采用各孔道的中间值作为各孔道的代表值)和以基于体积分布为基础的重均粒径(D_w)、以基于数目分布为基础的长均粒径(D_l)、基于体积粒径级分含量($\geq 8.00\mu m$ 和 $\geq 3.17\mu m$)以及基于数目的粒径级分的触点($\geq 5\mu m$ 和 $\geq 3.17\mu m$)。

(5) 外加添加剂(无机细粉)的重均粒径

使用微轨迹粒径分析仪(“Model 8230UPA”，Nikkiso K. K. 出售)，以下述方式进行测定。

在50cc玻璃烧杯中放入20ml乙醇。加样品以提供200mV Reflected Power指示，并利用超声波发生器(“UD200”，Tomy Seiko K. K 出售)分散3分钟。取6ml样品分散液并于22℃测定3次，以得到基于体积的粒径分布，由该分布计算重均粒径。

(6) 无机细粉的疏水性

进行甲醇滴定试验

0.2g样品无机细粉加到于250cc Erlenmeyer烧瓶中的50ml水中。在烧瓶内容物用磁搅拌器连续搅拌的同时，往烧瓶中逐渐加甲醇，直至所有无机细粉湿润为止。通过观察所有无机细粉均悬浮在液体中来检测终点。疏水性以终点甲醇—水混合物中甲醇含量(%)确定。

(7) 透光性

样品	0.10g
醇酸树脂	13.20g
(“Beckozole 1323—6—EL”, Dainippon Ink K. K. 产)	
蜜胺树脂	3.30g
(“Supor Beekamine J—180—60”, Dai Nippon Ink. K. K. 产)	
稀释剂	3.50g
(“Aramic Thinner”, Kansai Paint K. K. 产)	
玻璃介质	50.00g

将以上配方置于 150cc—玻璃瓶中，并用油漆调节器(Red Devil Co. 产)分散 1 小时。分散后，将组合物用手术刀涂到 PET 膜上(手术刀距离 PET 膜 2mm)，然后于 120℃ 烧烤 10 分钟。由此得到的片材利用透光计(“U—BEST 50”, Nippon Bunko K. K. 产)在 320—800nm 范围测定透光率。

(8) 比表面 S_1 (透气法)

利用比表面积仪(“Model SS—100, Shimazu Seisakusho K. K. 产)以下述方式进行测定。

- 1) 打开可变电压电源给样品粉末填充的粉末检测仪供电，电压调到 100V。
- 2) 粉末检测仪的转换开关设定在轻敲的位置，定时器设定 1 分钟(50 次±1 次/1 分钟)。

3) 筛板插入塑料制得的样品管中, 上面放上一张滤纸, 样品放在上面达到样品管 1/3 的位置。

4) 样品管设定在粉末检测仪的轻敲的位置, 按压出料起动扭(轻敲 1 分钟)。

5) 往轻敲的样品管中放入追加量的样品达到样品管的 2/3 的位置。

6) 按以上 4 的类似方式进行轻敲。

7) 补充管插到样品管的顶部, 加入追加量的样品以形成样品堆。

8) 按上述 4) 或 6) 类似的方式进行轻敲。

9) 从轻敲位置取走轻敲样品管, 拔出补充管, 并用刮刀切下过量的样品。

10) 往比表面积测量管中倒入水直到 S 标记。

11) 样品管与计量管连接(样品填充后, 将黄油涂到磨口接头面上)。

12) 打开下部废液出口的旋塞, 当水面通过计量泵的 0(零)标时开动秒表(烧杯接收废水)。

13) 测定水面下降到 20cc 一标所需时间。

14) 取出样品管, 样品称重。

15) 由下式计算样品的比表面积 SW($=S_1$):

$$SW = \frac{1.4}{\rho} \sqrt{\frac{\Delta P A T}{\eta L Q}} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{\rho A L}$$

SW : 粉末样品的比表面积 [cm^2/g]

e : 填充的样品层的空隙比

ρ : 粉末样品的密度 [g/cm^3]

η : 流体(空气)的粘度系数 [$\text{g}/\text{cm}, \text{sec}$]

L : 样品层厚 [cm]

Q : 通过样品层的流体量 [cc]

ΔP : 样品层两端之间的压差 [cc]

A : 样品层的截面积 [cm^2]

t : $Q(20)\text{cc}$ 流体(空气)通过样品层的时间 [sec]

W : 样品重 [g]

(9) 载体密度 P

所用的设备是“*Aqupic 1330*”(*Shimazu Seisakusho K. K.*)。将样品载体填入 10cm^3 测量盒到其约 80%，同时轻敲该盒。样品盒在 40°C 真空干燥机中干燥，称重并插入设备主体。然后，在 134.45kPa 压力下，对样品进行 10 次填充循环，清洗，然后在 134.45kPa 的填充压力和 0.0345kPa 平衡压力下进行 5 次测定。平均值被当作载体密度。

(10) 酸值

2—10g 样品称重倒入 200—300ml *Erlenmeyer* 烧杯中，往里加约 50ml 甲醇/甲苯 (=30/70) 混合溶剂以溶解树脂。如果溶解度较低，可以加少量丙酮。样品液用预定标准的 $N/10$ 氢氧化钾/醇溶液滴定，0.1% *Bromo Thymol Blue* 和 *Phenol Red* 的混合物作指示剂。由如下所述 *KOH* 溶液的消耗量计算酸值。

$$\text{酸值} = \text{KOH}(\text{ml}) \times N \times 56.1 / \text{样品重}$$

其中 N 代表所用的 $N/10-KOH$ 溶液的因数。

(11) 玻璃化转变温度 T_g

使用差示扫描量热器(“DSC-7”, *Perkin-Elmer* 公司产)。

样品以 5—20g 量准确称重, 优选约 10g。称重过的样品置于铝锅中, 在常温—常湿环境中, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率在 $30-200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内升温, 以得到差热曲线。在温度上升阶段, 主吸收峰出现在 $40-100^{\circ}\text{C}$ 范围内。在主吸收峰出现前后的基线之间绘制出中线。在中线和差热曲线的交点处的温度被确定为样品的玻璃化转变温度。

如上所述, 含有由包括特定的铁酸盐组分并由树脂涂层包覆的磁性载体芯粒制成的载体的本发明的双组分型显影剂, 可以消除图像密度下降和图像模糊等问题, 即使在连续复制大的图像面积的彩色原件时亦如此。此外, 实现了在初始阶段摩擦起电荷的迅速提高, 即使在大量张数的连续成像后也可保持无图像模糊的清晰图像。再有, 摩擦起电荷电率几乎不受环境条件的变化而改变。而且, 实现了在显影装置中的良好的输送性。

以下根据实施例更确切地介绍本发明, 其中“份”意指“重量份”。

[磁性载体芯粒的制备例 1—3]

将 20 份 MgO (溶解度: $0.62\text{mg}/100\text{ml}$)、20 份 MnO 和 60 份 Fe_2O_3 分别制成细颗粒并彼此与水一起混合制成颗粒。然后, 将颗粒于 1100°C 煅烧并进行粒径调节处理, 得到 Ferrite 载体芯粒(σ_s (饱和磁化度) = $58\text{Am}^2/\text{kg}$) A, B 和 C, 其平均粒径(Dav.) 分别为 $35.7\mu\text{m}$ 、 $25.6\mu\text{m}$ 和 $61.3\mu\text{m}$ 。

[磁性载体芯粒的制备例 4]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $36.3\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 D ($\sigma_s=60Am^2/kg$, 只是使用 15 份 MgO , 10 份 NiO , 3 份 Al_2O_3 和 72 份 Fe_2O_3)。

[磁性载体芯粒的制备例 5]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $39.3\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 E ($\sigma_s=65Am^2/kg$, 只是使用 3 份 Ag_2O (溶解度 $1.74mg/100ml$), 27 份 MnO 和 70 份 Fe_2O_3)。

[磁性载体芯粒的制备例 6]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $36.0\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 F ($\sigma_s=57Am^2/kg$, 只是使用 20 份 BaO (溶解度: $\geq 1mg/100ml$), 20 份 ZnO 和 60 份 Fe_2O_3)。

[磁性载体芯粒的制备例 7]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $36.8\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 G ($\sigma_s=55Am^2/kg$, 只是使用 5 份 K_2O (溶解度: $\geq 1mg/100ml$), 20 份 NiO 和 73 份 Fe_2O_3)。

[磁性载体芯粒的制备例 8]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $37.5\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 H ($\sigma_s=47Am^2/kg$, 只是使用 35 份 MgO (溶解度: $0.62mg/100ml$), 5 份 MnO 和 60 份 Fe_2O_3)。

[磁性载体芯粒的制备例 9]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $35.5\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 I ($\sigma_s=63Am^2/kg$, 只是使用 0.002 份 MgO (溶解度: $0.62mg/100ml$), 25 份 MnO 和 74.998 份 Fe_2O_3)。

[磁性载体芯粒的制备例 10]

以制备例 1 的同样方式制备平均粒径 $35.8\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 I ($\sigma_s = 15 Am^2/kg$, 只是使用 10 份 MgO (溶解度: $0.62mg/100ml$), 80 份 MnO 和 10 份 Fe_2O_3 。

[磁性载体芯粒的制备例 11]

以制备例 1 同样方式制备铁酸盐载体颗粒, 只是使用 25 份 MgO (溶解度: $0.62mg/100ml$) 和 75 份 Fe_2O_3 。不过, 由于颗粒严重地聚结, 不能制备合适的载体颗粒。

[磁性载体芯粒的制备例 12]

以制备 1 同样方式制备平均粒径 $36.3\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 K ($\sigma_s = 20 Am^2/kg$), 只是使用 20 份 MgO (溶解度: $0.62mg/100ml$), 65 份 MnO , 和 15 份 Fe_2O_3 。

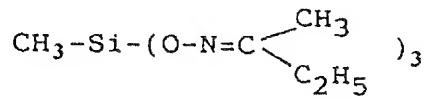
[磁性载体芯粒的制备例 13]

以制备 1 同样方式制备平均粒径 $38.5\mu m$ 的铁酸盐载体芯粒 L ($\sigma_s = 70 Am^2/kg$), 只是使用 3 份 MgO (溶解度: $0.62mg/100ml$), 1 份 MnO 和 96 份 Fe_2O_3 。

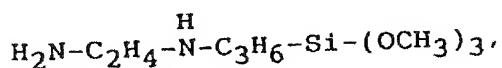
(载体制备例 1-7)

20 份甲苯、20 份丁醇、20 份水和 40 份冰加入四颈烧瓶中, 搅拌下, 往里加入 40 份 $CH_3SiCl_3/(CH_3)_2SiCl_2 (= 15/10$ 摩尔比) 混合物, 然后进一步搅拌 30 分钟, 并于 $60^\circ C$ 进行 1 小时缩合反应。然后, 用水充分洗涤所得硅氧烷, 并溶于甲苯—甲乙酮—丁醇混合溶剂中, 以制备固体物含量 10% 的硅氧烷清漆。

往 100 份硅氧烷清漆中加 2.0 份去离子水、2.0 份以下固化剂



以及 3.0 份以下氨基硅烷偶合剂

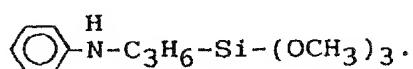


(分别以硅氧烷固体物含量为基准),从而制备载体涂料液 I。

使用涂布机(“Spira Coater, Okada Seiko K. K. 产”),将上面制备的铁酸盐载体芯粒 A—G 分别用由此制得的涂料液 I 包覆,以提供 1.0wt. % 树脂包覆率,由此得到包覆的载体 1—7。

(载体制备例 8)

以载体制备例 1 同样方式制备包覆的载体 8,只是用以下氨基硅烷偶合剂替代氨基硅烷偶合剂制备涂料液 II,并用涂料液 II 替代涂料液 I:



(载体制备例 9)

以载体制备例 1 相同的方法制备包覆的载体 9,不同的是省略固化剂以制备涂料 III 并用涂料液 III 替代涂料液 I。

(载体制备例 10)

以载体制备例 1 相同的方法制备包覆的载体 10,不同的是省略硅氧烷和氨基硅烷偶合剂(即,只用氨基硅烷合剂)以制备涂料液 IV 并用涂料液 IV 替代涂料液 I。

(载体制备例 11—15)

以载体制备例 1—7 相同的方法制备包覆的载体 11—15，不同的是用铁酸盐载体芯颗粒 H—L 代替铁酸盐载体芯颗粒 A—G。

下表 1 显示了所制得的包覆的载体 1—15 的表征数据。

表 1

载体	芯	D_{50} (μm)	+88 μm (%)	+62 μm (%)	-22 μm (%)	-16 μm (%)	S_1 (cm^2/g)	S_2 (cm^2/g)	S_1/S_2	ρ_{ap} (g/cm^2)	芯元素	涂料	电流值 (μA)
1	A	35.8	0.8	8.0	7.4	0	540	364	1.48	2.2	Mg-Mn-Fe	I	120
2	B	26.0	0	1.0	14.2	0	780	502	1.55	2.0	Mg-Mn-Fe	I	140
3	C	61.3	7.6	30.3	1.6	0	270	213	1.27	2.5	Mg-Mn-Fe	I	90
4	D	36.5	0.8	8.4	7.5	0	590	355	1.66	2.3	Mg-Ni-Al-Fe	I	110
5	E	39.5	1.2	8.8	5.4	0	455	330	1.38	2.4	Ag-Mn-Fe	I	100
6	F	36.2	0.8	8.2	8.0	0.3	510	360	1.42	2.4	Ba-Zn-Fe	I	120
7	G	37.0	0.9	10.2	7.5	0.1	495	353	1.40	2.3	K-Ni-Fe	I	150
8	A	35.9	0.8	8.0	7.4	0	545	364	1.50	2.2	Mg-Mn-Fe	II	70
9	A	35.6	0.7	8.0	7.5	0	540	364	1.48	2.2	Mg-Mn-Fe	III	80
10	A	36.1	0.9	8.1	7.3	0	535	363	1.47	2.2	Mg-Mn-Fe	IV	100
11	H	37.5	1.0	8.5	7.0	0.3	490	345	1.42	2.2	Mg-Mn-Fe	I	110
12	I	35.5	0.8	7.9	7.3	0	545	364	1.50	2.3	Mg-Mn-Fe	I	130
13	J	35.8	0.8	8.2	7.1	0.3	543	364	1.49	2.4	Mg-Mn-Fe	I	150
14	K	36.3	0.9	8.5	6.8	0.5	515	354	1.45	2.3	Mg-Mn-Fe	I	150
15	L	38.5	1.3	9.2	6.5	0	495	339	1.46	2.2	Mg-Mn-Fe	I	220

ρ_{ap} : 表观密度

D_{50} : 代表包覆的载体 50 % 的粒径

(调色剂制备例 1)

聚酯树脂 100 份

(丙氧化双酚与富马酸和
1,2,4—苯三酸的缩合产物)

酞菁颜料 4 份

二叔丁基水杨酸金属配合物 4 份

将以上成份用 *Henschel* 混合器预先充分混合并通过一双螺杆挤出捏和机熔融捏和, 冷却后, 将捏和的产物粗劣地粉碎成大约 1— $2\mu m$ 并用喷气粉磨机精细地磨成粉状, 随后分粒以得到重均粒度 (D_4) 为 $5.8\mu m$ 的蓝色粉末(调色剂颗粒)。

用 *Henschel* 混合器将 100 份上述粉末与 1.5 份疏水性锐钛矿型二氧化钛细粉 ($D_4 = 0.05\mu m$, 疏水性 (H_{MeOH}) = 55%, 透射比 (T_p) = 70%) 混合, 疏水化是通过用 20 份 $n-C_4H_9-Si-(OCH_3)_3$ 在含水介质中处理 100 份锐钛矿型二氧化钛细粉实现的, 从而得到青色调色剂 a。

(调色剂制备例 2)

按照与调色剂制备例 1 相同的方法制备青色调色剂 b, 不同的是使用疏水性二氧化钛细粉 ($D_4 = 0.0008\mu m$, 疏水性 (H_{MeOH}) = 50% 和 $T_p = 70\%$, 后者是通过在煅烧之前使水合形式的锐钛矿型二氧化钛细粉疏水化而制得的。

(调色剂制备例 3)

按照与调色剂制备例 1 相同的方法制备青色调色剂 c, 不同的是使用 2.0 份疏水性二氧化钛细粉 ($D_4 = 0.04\mu m$, 疏水性

$(H_{MeOH})=70\%$ 和 $T_p=20\%$), 后者是通过用金红石型二氧化钛细粉(用于颜料)代替锐钛矿型二氧化钛细粉而制得的。

(调色剂制备例 4)

按照与调色剂制备例 1 相同的方法制备青色调色剂 d, 不同的是使用疏水性氧化钛细粉($D_t=0.05\mu m$, 疏水性 $(H_{MeOH})=65\%$ 和 $T_p=65\%$), 后者是通过用六甲基硅氧烷(100cp)进一步处理疏水化锐钛矿型二氧化钛细粉而制得的。

(调色剂制备例 5)

按照与调色剂制备例 1 相同的方法制备青色调色剂 e, 不同的是使用疏水性六氧化硅细粉($D_t=0.02\mu m$, 疏水性

(H

$M_{eOH})=90\%$ 和 $T_p=34\%$) 代替锐钛矿型二氧化钛, 前者是通过用二甲基硅氧烷(100cp)在气相中进行处理而制得的。

实施例 1

一种双组分型显影剂(调色剂浓度($C_{调色剂}$)=7wt. %)通过使以上制备的青色调色剂 a 和载体 1 混合制得, 并用彩色复印机(“CLC700”, 佳能公司制造)进行连续成象, 使用的脉冲交变电场如图 2 所示, 显影反差为 300 伏特, 以便重现影像面积比为 25% 以原件。在 10000 张纸上分别在常湿/正常湿度($23^\circ C/65\% RH$)条件下, 在高温/高湿度($30^\circ C/80\% RH$)条件下和常温/低湿度($20^\circ C/10\% RH$)条件下进行连续成象, 结果示于下表 2 中。如表 2 所示, 双组分型显影剂在连续成象过程中其性能几乎不变, 即使在成象 10000 张之后仍显示出良好的性能, 包括基本上无离散现象。

实施例 2

按照与实施例 1 相似的方法制备双组分型显影剂($C_{调色剂}=9\%$)，不同的是用载体 2 代替载体 1 并使用上述调色剂浓度。按照与实施例 1 相同的方法评价该显影剂。结果也示于表 2 中。

实施例 3

按照与实施例 1 相似的方法制备双组分型显影剂($C_{调色剂}=5\%$)，不同的是用载体 3 代替载体 1 并使用上述调色剂浓度。按照与实施例 1 相同的方法评价该显影剂。结果也示于表 2 中。

实施例 4—7

按照与实施例 1 相似的方法制备双组分型显影剂，不同的是用载体 4, 5, 8 和 10 代替载体 1(如表 2 所示)。按照与实施例 1 相同的方法评价该显影剂，结果也示于表 2 中。

对比例 1—3

按照与实施例 1 相似的方法制备双组分型显影剂，不同的是用载体 6、7 和 9 代替载体 1(如表 2 所示)，按照与实施例 1 相同的方法评价该显影剂，结果也示于表 2 中。

对比例 4—9

按照与实施例 1 相似的方法制备双组分型显影剂，不同的是用载体 11—15 代替载体 1(如表 2 所示)，按照与实施例 1 相同的方法评价该显影剂，结果也示于表 2 中。

表 2

实施例或 对比例	载体	C 调色 剂	影像密 度	图像 模糊 (%)	耐久性(质 调色剂)	30°C/80% 调色剂离散	20°C/10% 图像均匀性
实施例 1	1	a	7	1.6 - 1.7	~1.2	○	○
实施例 2	2	a	9	1.7 - 1.8	~1.3	○	○
实施例 3	3	a	5	1.5 - 1.6	~1.5	○	○
实施例 4	4	a	7	1.6 - 1.7	~1.3	○	○
实施例 5	5	a	7	1.6 - 1.7	~1.3	○	○
对比例 1	6	a	7	1.7 - 1.8	~2.0	△	○
对比例 2	7	a	7	1.7 - 1.9	~2.0	△	△
实施例 6	8	a	7	1.6 - 1.7	~1.3	○	○
对比例 3	9	a	7	1.6 - 1.9	~2.0	△	○
实施例 7	10	a	7	1.7 - 1.8	~1.3	○	○
对比例 4	11	a	7	1.8 - 2.0	~2.0	△	○
对比例 5	12	a	7	1.5 - 1.7	~2.0	△	×
对比例 6	13	a	7	1.5 - 1.8	~2.3	△	×
对比例 7	14	a	7	1.5 - 1.7	~2.5	×	×
对比例 8	15	a	7	1.2 - 1.4	~2.0	△	×

性能评价的方法和评价标准补充于本说明书末尾

(载体制备例 17 和 18)

按照与载体制备例 1 相同的方法制备包覆的载体 17 和 18, 不同的是在生产涂料液时分别将加水量变为 0 份和 7 份。

实施例 8

除使用载体 17 外, 按照与实施例 1 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。结果, 当在 20°C/10%RH 下连续成象时引起 1.5% 的轻微模糊, 但这是一个实际上可接受的水平。性能差可能是由于不用水而使得树脂包覆不充分。

实施例 9

除使用载体 17 外, 按照与实施例 1 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。结果, 当在 30°C/80%RH 下调色剂浓度接近于对照范围的上限时观察到调色剂略微离散, 但这是一个实际上可接受的水平。这种结果可能是由于使用的水太多, 造成树脂的过度自交联, 从而使得与载体芯颗粒的粘合力偏低。

实施例 10

除使用调色剂 b 代替调色剂 a 之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。结果, 在 20°C/10%RH 下在初始阶段的影像质量良好, 但实像的均匀性稍微降低并且图像模糊略增至 1.6%。

实施例 11

除使用调色剂 b 代替调色剂 a 之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。结果, 在 30°C/80%RH 下, 调色剂离散略有发生并且图像模糊增至 1.7%。

实施例 12

除使用调色剂 b 代替调色剂 d 之外,按照与实施例 1 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。结果,图像模糊在 0.9% 的良好水平。在 20°C/10RH 下实像的均匀性略有降低,但性能一般良好。

实施例 13

除使用调色剂 e 代替调色剂 d 之外,按照与实施例 1 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。结果,在 20°C/10RH 下实像的均匀性略有降低,在 30°C/80%RH 下图像模糊略增至 1.5%。然而,性能一般良好。

实施例 14

包括用于实施例 1 的调色剂 a 和载体 1 的双组分型显影剂用图 1 所示的成象仪(配有含 5 个磁极的磁铁辊的显影套筒,磁铁辊包括一个 960 高斯的显影主磁极),在施加图 4 所示的脉冲交变电场(提供 $V_{cont}=230$ 伏, $V_{back}=-930$ 伏的显影条件),环境条件为 23°C/60%RH 下进行连续成象。

结果,甚至在成象 1000 张之后,图像模糊仍在 1.0% 的良好水平,在 20°C/10%RH 下实像的均匀性良好,因而达到极好的性能。

实施例 15

除使用图 3 所示的交变电场外,按照与实施例 14 相同的方法进行成象试验。

结果,在 20°C/10%RH 下,实像均匀性略有降低并且图像略增至 1.4%。然而,性能一般良好。

实施例 16

除使用图 5 所示的交变电场外,按照与实施例 14 相同的方法进

行成象试验。

结果，在 $20^{\circ}\text{C}/10\%RH$ 下实像均匀性略有降低。然而性能一般良好。

[磁性载体芯颗粒的制备例 16]

将 20 份 MgO (溶解度: $0.62\text{mg}/100\text{ml}$)，20 份 MnO 和 60 份 Fe_2O_3 分别制成细粒并与用于成粒的水一起彼此混合。然后在 1100°C 下煅烧颗粒，进行粒度调节以提供平均粒度(Dav.)为 $35.7\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体芯颗粒 $M(\sigma_s(\text{饱和磁化强度})=58\text{Am}^2/\text{kg})$ 。

[磁性载体芯颗粒的制备例 17]

除使用 15 份 MgO ，15 份 MnO ，3 份 SiO_2 和 67 份 Fe_2O_3 ，和在 1300°C 下煅烧之外，按照与制备例 16 相同的方法制备平均粒度为 $38.3\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体芯颗粒 $N(\sigma_s=60\text{Am}^2/\text{kg})$ 。

[磁性载体芯颗粒的制备例 18]

除使用 3 份 MgO ，5 份 Li_2O 和 92 份 Fe_2O_3 之外，按照与制备例 16 相同的方法制备平均粒度为 $40.5\mu\text{m}$ 的铁酸盐芯颗粒 $O(\sigma_s=57\text{Am}^2/\text{kg})$ 。

[磁性载体芯颗粒的制备例 19]

除使用 20 份 MgO ，5 份 Al_2O_3 ，和 75 份 Fe_2O_3 之外，按照与生产实施例 16 相同的方法制备平均粒度为 $43.2\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体芯颗粒 $P(\delta_s=57\text{Am}^2/\text{kg})$ 。

(载体制备例 16—19)

按照与载体制备例 1—7 相同的方法制备包覆的载体 16—19，不同的是用铁酸盐载体芯颗粒 $M—P$ 代替铁酸盐载体芯颗粒 $A—G$ 并将用涂料液 I 的树脂涂渍率变为 0.5wt. \% 。

(载体制备例 20)

按照与载体制备例 16 相同的方法制备包覆的载体 20，不同的是使用通过将 50 份苯乙烯/丙烯酸 2-乙基己基酯/甲基丙烯酸甲酯(=50/20/30)共聚物与 50 份 1,1-二氟乙烯/四氟乙烯(=50/50)共聚物混合并将此混合物溶于甲苯/甲基、乙基酮混合溶剂中而制得的涂料液 V。

下表 3 显示了如此制备的包覆的载体 16—20 的表征数据。

表 3

载体	芯	D_{50} (μm)	+88 μm (%)	+62 μm (%)	-22 μm (%)	-16 μm (%)	S_1 (cm^2/g)	S_2 (cm^2/g)	ρ_{ap} (g/cm^2)	芯元素	涂料	电流值 (μA)	
16	M	35.8	0.8	8.0	7.4	0	540	364	1.48	2.2	Mg-Mn-Fe	I	120
17	N	38.3	1.0	8.3	6.5	0	510	340	1.50	2.3	Mg-Mn-Si-Fe	I	60
18	O	40.5	1.3	9.0	5.8	0	480	322	1.49	2.3	Mg-Li-Fe	I	42
19	P	43.2	1.4	10.0	4.2	0	450	302	1.49	2.2	Mg-Al-Fe	I	70
20	M	36.0	0.9	8.2	7.0	0	530	362	1.46	2.2	Mg-Mn-Fe	V	110

ρ_{ap} : 表观密度
 D_{50} : 代表包裹载体 50 % 的粒径

〔聚酯树脂合成实施例1〕

聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 45%(摩尔)

聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 6%(摩尔)

富马酸 47%(摩尔)

1,2,4-三苯酸酐 2%(摩尔)

在氮气流和200℃下,将以上成分与作为催化剂的氧化二丁锡进行缩聚。在软化点(按照ASTM E28-51T)为92℃时终止反应,得到聚酯树脂(I),其酸值(AV)为9.5mg KOH/g,玻璃化温度(Tg)为57.2℃。

〔聚酯树脂合成实施例2〕

聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 45%(摩尔)

聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 4%(摩尔)

富马酸 40%(摩尔)

对苯二酸 10%(摩尔)

1,2,4-三苯酸酐 1%(摩尔)

在氮气流和200℃下,将以上成分与作为催化剂的氧化二丁锡进行缩聚。在软化点为91℃时终止反应,得到聚酯树脂(II),其酸值(AV)为22.0mg KOH/g,玻璃化温度(Tg)为55.3℃。

〔聚酯树脂合成实施例3〕

聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 45%(摩尔)

聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 10%(摩尔)

富马酸 43%(摩尔)

1,2,5-乙烷三羧酸 2%(摩尔)

在氮气流和 200°C 下, 将以上成分与作为催化剂的氧化二丁锡进行缩聚。在软化点为 95°C 时终止反应, 得到聚酯树脂(III), 其酸值(AV)为 0.8mg KOH/g, 玻璃化温度(Tg)为 58.1°C。

[聚酯树脂合成实施例 4]

聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 49%(摩尔)

对苯二酸 49%(摩尔)

2,5,7-萘三酸 2%(摩尔)

在氮气流和 200°C 下, 将以上成分与作为催化剂的氧化二丁锡进行缩聚。在软化点为 92°C 时终止反应, 得到聚酯树脂(V), 其酸值(AV)为 17.1mg KOH/g, 玻璃化温度(Tg)为 57 °C。

[聚酯树脂合成实施例 5]

聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 45%(摩尔)

富马酸 45%(摩尔)

1,2,7,8-辛烷四羧酸 2%(摩尔)

在氮气流和 200°C 下, 将以上成分与作为催化剂的氧化二丁锡进行缩聚。在软化点为 95°C 时终止反应, 得到聚酯树脂(V), 其酸值(AV)为 2.2mg KOH/g, 玻璃化温度(Tg)为 59.3°C。

[聚酯树脂合成实施例 6]

聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 50%(摩尔)

对苯二酸 49.5%(摩尔)

1,2,4-苯三酸酐 0.5%(摩尔)

在氮气流和 200°C 下, 将以上成分与作为催化剂的氧化二丁锡进行缩聚。在软化点为 103°C 时终止反应, 得到聚酯树脂(VI), 其酸值(AV)为 8.7mg KOH/g, 玻璃化温度(Tg)为 61 °C。

(调色剂制备例 7)

聚酯树脂(I)	100 份
---------	-------

酞菁颜料	4 份
------	-----

二叔丁基水杨酸金属配合物	4 份
--------------	-----

将以上成份用 *Henschel* 混合器预先充分混合并通过一双螺杆压出捏和机熔融捏和。冷却后, 将捏和的产物粗劣地粉碎成大约 1— $2\mu m$ 并用空气喷射粉磨机精细地磨成粉状, 随后分粒以得到重均粒度(D_4)为 $5.8\mu m$ 的蓝色粉末(调色剂颗粒)。

用 *Henschel* 混合器将 100 份上述粉末与 1.5 份通过用 20 份 $iso-C_4H_9-Si-(OCH_3)_3$ 在含水介质中处理进行疏水化的疏水性氧化铝细粉($D_4=0.02\mu m$, 疏水性($H_{MeOH}=65\%$)混合, 从而得到青色调色剂 f。

该调色剂的酸值(AV)为 $9.5ng KOH/g$, $Tm=90^\circ C$ 和 $Tg=55^\circ C$ 。

(调色剂制备例 8)

按照与调色剂制备例 7 相同的方法制备青色调色剂 g, 不同的是使用通过用 $n-C_4H_9-Si-(OCH_3)_3$ 使二氧化钛细粉疏水化而制得的疏水性二氧化钛细粉($D_4=0.3\mu m$, $H_{MeOH}=60\%$)。

调色剂 g 的 AV, Tm 和 Tg 与调色剂 f 的相同。

(调色剂制备例 9—13)

除用聚酯树脂(II)—(VI)代替聚酯树脂(I)之外, 按照与调色剂制备例 7 相同的方法制备调色剂 h—l。

调色剂 h—l 的表征数据列于下表 4 中。

表 4

调色剂	聚醋	添加剂	D ₄ (μm)	酸值 (KOHmg/g)	T _m (°C)	T _g (°C)
f	(I)	Al ₂ O ₃	5.8	9.5	90	55
g	(II)	TiO ₂	5.8	9.5	90	55
h	(III)	Al ₂ O ₃	6.1	22.0	88	54
i	(III)	Al ₂ O ₃	5.6	0.8	93	56
j	(IV)	Al ₂ O ₃	6.0	17.1	91	56
k	(V)	Al ₂ O ₃	5.8	2.2	93	57
l	(VI)	Al ₂ O ₃	5.9	8.7	100	60

实施例 17

一种双组分型显影剂(调色剂浓度($C_{\text{调色剂}}$)=7wt.%)通过使以上制备的青色调色剂f和载体16混合制得，并用彩色复印机(“CLC700”佳能公司制造)进行连续成象，彩色复印机包括具有含30%(重量)含氯树脂颗粒的保护层的影像载带元件I并使用图4所示的脉冲交变电场，显影反差为300伏特，以便重现影像面积比为25%的原件。在10000张纸上分别在常温/正常湿度(23°C/65%RH)条件下，在高温/高湿度(30°C/80%RH)条件下和常温/低湿度(20°C/10%RH)条件下进行连续成象。结果示于表5中。

实施例 18—22

除用青色调色剂g—k代替青色调色剂f之外，按照与实施例17相同的方法制备双组分显影剂。按照与实施例17相同的方法评价生成的显影剂。结果也示于表5中。

含有高酸值的调色剂h和低酸值的调色剂j的实施例19和20的显影剂显示出比实施例17和18略差的调色剂离散，但处于实际上没有问题的水平。

实施例 23

除用调色剂l代替调色剂f之外，按照与实施例17相同的方法制备和评价双组分型显影剂，形成的影像显示出较低的光泽度和偏低的影像密度，但一般性能良好(如表5所示)。

实施例 24—26

除用载体17—19代替载体16之外，按照与实施例17相同的方法制备和评价双组分型显影剂，如表5所示一般性能良好。

实施例 27

除用载体 20 代替载体 16 之外，按照与实施例 17 相同的方法制备和评价双组分型显影剂。由于涂料树脂不是硅氧烷型的，故连续成象特征稍差，但如图 5 所示一般性能良好。

实施例 28—30

按照与实施例 17 相同的方法进行成象，不同的是用影像载带元件(II)－(IV)代替影像载带元件(I)，元件(II)－(IV)具有分别含 20%，6% 和 0% 含氟树脂颗粒的保护层。随着含氟树脂颗粒含量的降低，实像部分的均匀性变差，但它处于实际上没有问题的水平。

实施例 31 和 32

按照与实施例 17 相同的方法进行成象试验，不同的是将交变电场从图 4 所示的电场分别变为图 5 和图 2 所示的电场。得到如表 5 所示的良好结果。

实施例 33

按照与实施例 17 相同的方法进行成象试验，不同是使用如图 3 所示的连续交变电场。结果，影像密度略有降低且实像均匀性也略有降低。然而，它们均处于实际上没有问题的水平。

表 5

实施例	载体	调色剂 C调色剂 (%)	影像载体 元件	电场	影像 密度	图像 模糊 (%)	耐久性(碳 调色剂)	30°C/80% 调色剂溶液	20°C/10% 实像均匀性
17	16	f	7	I	图.3	1.6-1.7	1.2	○	○
18	16	g	7	I	"	1.7-1.8	1.2	○	○
19	16	h	7	I	"	1.6-1.8	1.5	△	○
20	16	i	7	I	"	1.6-1.7	1.5	△	△
21	16	j	7	I	"	1.6-1.7	1.3	○	○
22	16	k	7	I	"	1.5-1.7	1.3	○	○
23	16	l	7	I	"	1.5-1.6	1.2	○	○
24	17	f	7	I	"	1.6-1.7	1.3	○	○
25	18	f	7	I	"	1.6-1.7	1.2	○	○
26	19	f	7	I	"	1.6-1.7	1.3	○	○
27	20	f	7	I	"	1.6-1.7	1.3	○	○
28	16	f	7	II	"	1.6-1.7	1.2	○	○
29	16	f	7	III	"	1.5-1.6	1.1	○	○
30	16	f	7	IV	"	1.5-1.6	1.1	○	○
31	16	f	7	I	图.4	1.6-1.7	1.2	○	○
32	16	f	7	I	图.5	1.6-1.7	1.3	○	○
33	16	f	7	I	图.6	1.4-1.5	1.5	○	△

性能评价的方法和评价标准补充于本说明书末尾

表2和表5所示的一些性能评价项目是按照下列方法进行的。

[图像密度]

用反射性密度计(“RD—918”, Macbeth 公司制造)评价影像密度(I. D.)并按照下列标准表示。

◎(极好): $I. D. = 1.6 - 1.7$

○(良好): $> 1.7 - 1.8$ 或 $1.45 - < 1.6$

△(一般): $> 1.8 - 1.9$ 或 $1.3 - < 1.45$

X(差): > 1.9 或 < 1.3

[图像模糊]

用反射计(MODEL “TC—6DS型”, Tokyo Denshoku K. K. 制造)测量反射度评价图像模糊, 用于青色调色剂的琥珀填料成像。用下列公式计算图像模糊。

图像模糊(%)=在标准纸上的反射度(%)—在记录样品纸上非影像部分的反射度(%)。

较小值意味着图像模糊较少, 评价标准如下:

◎: 0—1.2%

○: $> 1.2\% - 1.6\%$

△: $> 1.6\% - 1.9\%$

X: > 1.9

[耐久性(废调色剂)]

在连续成象之后, 通过放大率为2000的扫描电子显微镜观察载体。

◎: 未观察到废调色剂(调色剂熔融粘着)。未观察到电荷的减

少。

○：观察到少量废调色剂。无电荷减少。

△：在凹处观察到显著的废调色剂，但电荷几乎未减少。

X：在整体上观察到废调色剂。电荷明显减少。

[调色剂离散]

通过在显影装置的上游调色剂离散预防元件(图1中的21和图7中的103)和下游调色剂离散预防元件(图1中的22和图7中的104)的外表面上，和在成象仪中除显影装置外的元件上检查被调色剂的染污程度来评价调色剂离散。评价结果按照下列标准表示：

○：根本看不出污染。

○：在上游调色剂离散预防元件的水表面上略有污染，但在下游调色剂离散预防元件下没有污染。

△：在上游和下游调色剂离散预防元件的外表面上有污染，但在除显影装置外的元件下未观察到污染。

X：在除显影装置外的元件上观察到污染。

[实像的均匀性]

对于在 CLC-SK 纸(用于“CLC”复印机的标准纸)上所形成的实像在放置后出现的不规则性进行观察。

○：在放置1周后根本没有问题。

○：在放置3天后没有问题。

△：在放置过夜后没有问题。

X：在放置过夜后观察到不规则性。

[软化温度(T_m)]

使用流动试验仪(“CFT—500型”, Shimazu Seisakusho K. K.

制造)。将已过 60 目筛的大约 1g 样品称重并在 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下加压 1 分钟。

在下示条件下和在常温/正常湿度条件(大约 $20-30^\circ\text{C}/30-70\% \text{RH}$)下, 用流动试验仪对压缩的样品进行测量, 得到温度—表观粘度曲线。根据平滑的曲线, 测量在样品体积的一半流出时的温度($=T_{1/2}$)并以此作为软化温度(T_m)。

额定温度	6. 0DEG(%)/M
给定温度	50. 0DEG(°C)
最大温度	180. 0DEG
间隔	13. 0DEG
预热	300. 0 秒
载荷	120. 0KGF(kg)
印模(直径)	1. 0MM(mm)
印模(长度)	1. 0MM
柱塞	1. 0CM ² (cm ²)

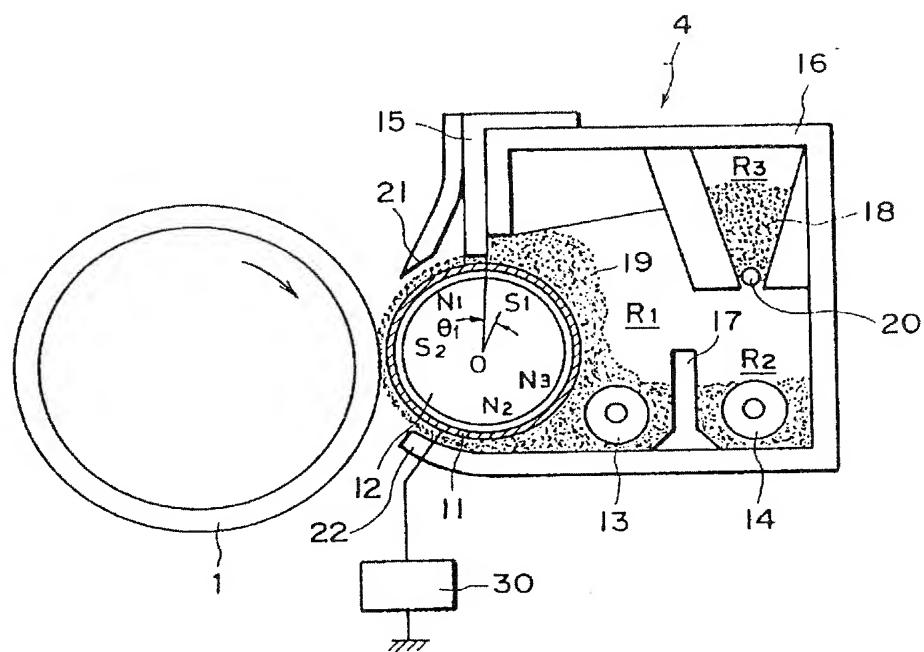


图 1

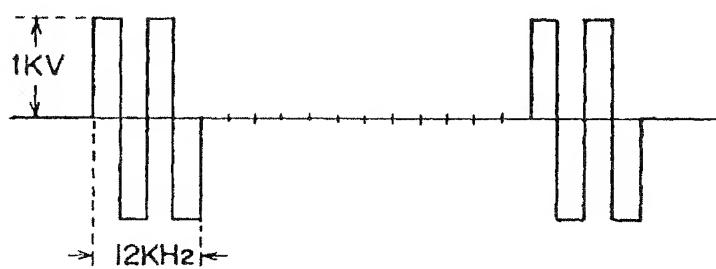


图2

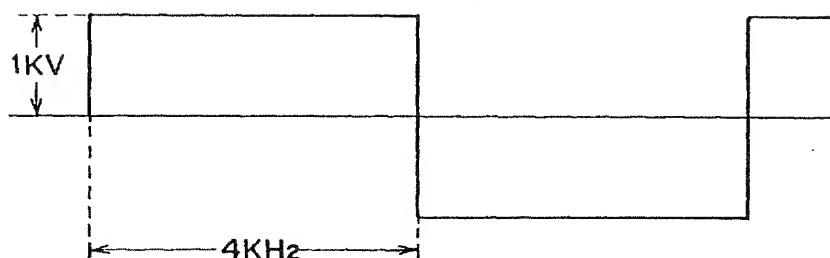


图3

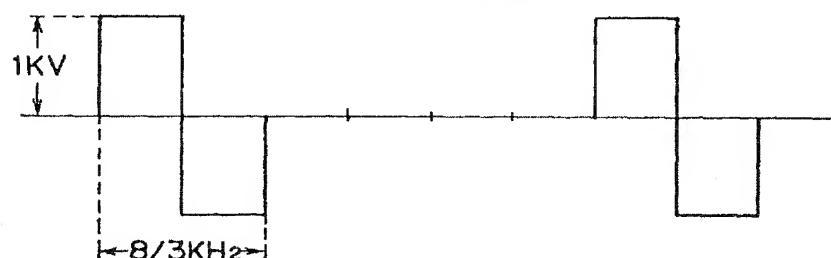


图4

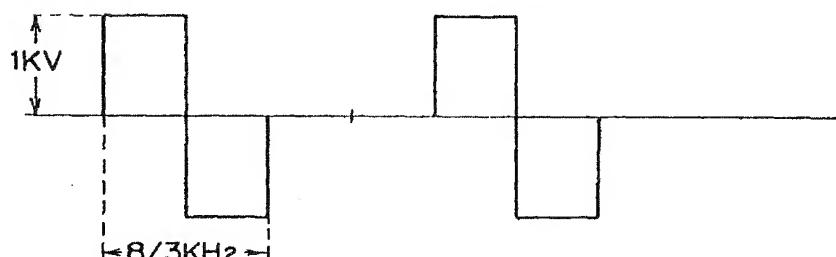


图5

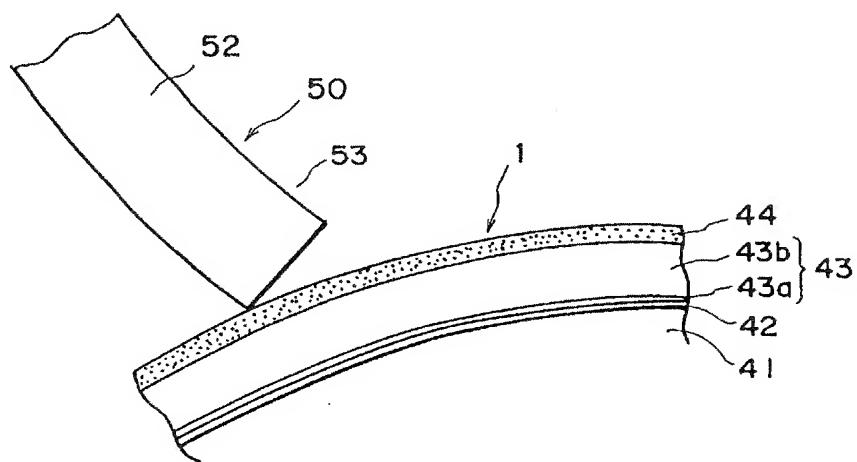


图6

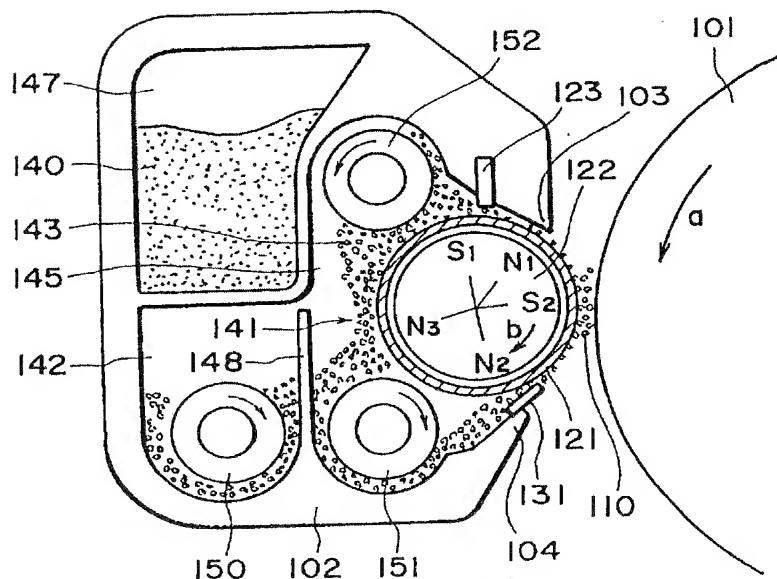


图7

